(19)日本国特許庁(JP)　(12)**公開特許公報(A)**　(11)特許出願公開番号
特開2004-296652
(P2004-296652A)
(43)公開日 平成16年10月21日(2004.10.21)

(51)Int.Cl.⁷	FI		テーマコード(参考)
H01L 31/04	H01L 31/04	Y	5F051
	H01L 31/04	B	

審査請求 未請求 請求項の数 12 OL (全 23 頁)

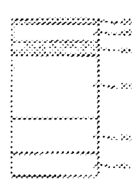
(21)出願番号 特願2003-85304(P2003-85304)
(22)出願日 平成15年3月26日(2003.3.26)

(71)出願人 000001007
キヤノン株式会社
東京都大田区下丸子3丁目30番2号
(74)代理人 100090538
弁理士 西山 恵三
(74)代理人 100096965
弁理士 内尾 裕一
(72)発明者 [illegible]
東京都大田区下丸子3丁目30番2号キヤノン株式会社内
(72)発明者 [illegible]
東京都大田区下丸子3丁目30番2号キヤノン株式会社内

Fターム(参考) 5F051 AA05 AA20 CA15 CB15 CB29 DA18

(54)【発明の名称】積層型光起電力素子

(57)【要約】
【課題】本発明は積層型光起電力素子に係わり、特に詳細には入射光を効率よくエネルギー変換を行うことができ、かつ、[illegible]を少なく、[illegible]、[illegible]の[illegible]光起電力素子を提供することを目的とする。
【解決手段】ＰＮ接合、または、ＰＩＮ接合を含む光起電力層を複数積層した光起電力素子であって、少なくとも一つの半導体界面に島状の中間層を設けることを特徴とする。
【選択図】図１



【特許請求の範囲】
【請求項１】
ＰＮ接合、または、ＰＩＮ接合を含む光起電力層を複数積層した光起電力素子であって、少なくとも一つの半導体界面に島状の中間層を設けることを特徴とする光起電力素子。
【請求項２】
前記島状の中間層において、実質的に島状の領域をなす部分の膜厚が平均膜厚の５０％未満であることを特徴とする請求項１に記載の積層型光起電力素子。
【請求項３】
前記島状の中間層において、実質的に島状の領域をなす部分の平均膜厚が全平均膜厚の２５％未満であることを特徴とする請求項２に記載の積層型光起電力素子。
【請求項４】
前記島状の中間層において、実質的に島状の連続領域の平均面積は５×１０^{3} nm^{2}以上５×１０^{7} nm^{2}以下であることを特徴とする請求項１に記載の積層型光起電力素子。
【請求項５】
前記島状の中間層において、実質的に島状の連続領域の面積が全面積に占める割合は３０％以上８０％以下であることを特徴とする請求項２に記載の積層型光起電力素子。
【請求項６】
前記島状の中間層において、実質的に島状の領域をなす部分の一部に中間層のない部分が存在することを特徴とする請求項２に記載の積層型光起電力素子。
【請求項７】
前記島状の中間層の平均膜厚は１０ｎｍ以上２μｍ以下であることを特徴とする請求項１乃至６に記載の積層型光起電力素子。
【請求項８】
前記島状の中間層において、光入射側の面の凹凸の平均傾斜角はその反対側の面の凹凸の平均傾斜角よりも大きいことを特徴とする請求項１乃至７に記載の積層型光起電力素子。
【請求項９】
前記島状の中間層は金属酸化物よりなることを特徴とする請求項１乃至８に記載の積層型光起電力素子。
【請求項１０】
前記光起電力層は少なくとも一層が非単結晶シリコン系半導体よりなることを特徴とする請求項１乃至９に記載の積層型光起電力素子。
【請求項１１】
前記光起電力層はアモルファスシリコン系半導体よりなる層を含むことを特徴とする請求項１乃至９に記載の積層型光起電力素子。
【請求項１２】
前記光起電力層は微結晶シリコン系半導体よりなる層を含むことを特徴とする請求項１乃至９に記載の積層型光起電力素子。
【発明の詳細な説明】
【０００１】
【発明の属する技術分野】
本発明は少なくとも２つ以上の光起電力層を持つ積層型光起電力素子に関わる。
【０００２】
【従来の技術】
光起電力素子は入射光エネルギーを電気エネルギーに変換する装置で、その内太陽電池は太陽光を電気エネルギーに変換するもので広い波長域の光を効率的に変換することを特徴とする光起電力素子である。そのため高い光電変換効率を達成するためには広い波長領域全体にわたって無駄なく光を吸収する必要がある。その解決手段の一つとして異なるバンドギャップの光活性層を含む光起電力素子を積層する積層型光起電力素子が知られている。この積層型光起電力素子は光入射側にバンドギャップが相対的に大きい光活性層を用いた素子、或いは、相対的に膜厚を薄くした素子を配置して短波長の光を吸収させ、その下に

バンドギャップが相対的に小さい光活性層を用いた素子、或いは、膜厚が厚い素子を配置することで、上部の素子を透過した長波長の光を吸収させ、広い波長域で効率よく光を吸収利用するものである。

【0003】
ここで重要な点は各々のバンドギャップの異なる光活性層を有する光起電力素子に適した波長領域の光を各素子に導入することが必要であるということである。これは各々の光起電力素子がその光活性層に用いられている半導体のバンドギャップにより入射光の利用可能波長域が異なることに理由がある。すなわち、バンドギャップよりもエネルギーが低い光子は半導体に吸収されず利用することができない。またバンドギャップより大きなエネルギーを持った光子は、吸収はされるが電子を励起した際に与えることができる電子のポテンシャルエネルギーはそのバンドギャップの大きさに制限されてしまうためにバンドギャップエネルギーと光子エネルギーの差分は利用することができない。すなわち積層光起電力素子においてはその光入射側の素子には短波長領域の光のみを、その下の素子には長波長領域の光のみを入射させることが有効である。

【0004】
この解決手段の一つとして光起電力素子の間に中間層を設けて反射層として使うといった方法が知られており、各素子間に短波長の光を反射し長波長の光を透過する選択層を設けるといった方法がある（例えば、特許文献1、非特許文献1参照。）。

【0005】
【特許文献1】
特開昭63-77167号公報
【非特許文献1】
山本憲治、「薄膜多結晶シリコン太陽電池」、応用物理、応用物理学会、平成14年5月、第71巻、第5号、p.524-537

【0006】
【発明が解決しようとする課題】
しかしながら上記の様な反射層を中間層として設ける場合、シャント抵抗が低下し、開放電圧（以下、Voc）、曲線因子（以下、FF）が低下する場合があった。また、通常の単結晶セルや多結晶セルの場合、欠陥修復（以下、パッシベーション）処理によってシャント抵抗が増加し、FFが回復するが、上記の様な反射層を中間層として設ける場合、あまりシャント抵抗が増加せず、FFの回復が小さい。

【0007】
特に、下部に在るセルの欠陥が多い場合、Voc、FFが低下する傾向にあった。

【0008】
さらに、このような現象は中間層の厚さが厚くなるほど、中間層の抵抗率が低いほど、顕著に現れる傾向にあった。

【0009】
このような現象は上記の様な反射層を中間層として設ける場合、中間層を介して面内方向に電流が流れ、欠陥を通して、漏れ電流が流れることによって起こるものと考えられる。このような欠陥は、光起電力層を作製する時に、ダスト等の影響で、ピンホールや異物付着によって生じ、ピンホールでは、中間層と下部電極が直接接触したり、異物によっては異物付着部分で合金を作って低抵抗となったりして中間層を面内に流れた電流が欠陥に流れ込むこととなり、発生した電流を損失してしまう。

【0010】
特に太陽電池などの面積の大きい光起電力素子の場合、大面積にわたって欠陥のない光起電力素子を作るのは困難であるので、欠陥による影響を低下させることが重要である。

【0011】
また、欠陥部分を絶縁物で埋める方法などによって欠陥を封止する方法があるが、上層まで積層した後に下層の欠陥を封止することは困難である。

【0012】

こうした課題を解決するための方法の一つとして、中間層を高抵抗にするか、十分薄くするといった事が考えられる。しかし、中間層を高抵抗にすると、光起電力素子の直列抵抗が増え、逆にFFが低下する。また、中間層を薄くすると、反射層としての、効果が十分得られないといった問題があるので、中間層の設計が非常に難しくなる。

【0013】
本発明は入射光の全ての波長領域に渡って効率よくエネルギー変換を行うことができ、かつ、中間層を介して面内方向に電流が流れ、欠陥を通して、漏れ電流が流れることによって起こるシャント抵抗の低下、Voc及び、FFの低下を抑制し、高い光電変換効率を持つ光起電力素子を提供することにある。

【0014】
【課題を解決するための手段】
本発明者らは上記課題を解決するために鋭意研究を重ねた結果、島状の中間層を設けることによって、シャント抵抗の低下及びVoc、FFの低下を防ぐことができることを見出した。すなわち、本発明の骨子とするところは、pn接合、または、pin接合を含む光起電力層を複数積層した光起電力素子であって、少なくとも一つの半導体接合界面に島状の中間層を設けることを特徴とする光起電力素子が提供される。

【0015】
さらに本発明は以下の技術的内容を含む。
（1）島状の部分をなす部分の膜厚は薄い方が好ましく、平均膜厚の60％未満が好ましい。
（2）実質的に島状の部分をなす部分の平均膜厚が全平均膜厚の25％未満であることが好ましい。
（3）実質的に島状の被覆部分の平均面積は$5\times10^{2}\,nm^{2}$以上$5\times10^{5}\,nm^{2}$以下であることが好ましい。
（4）さらに実質的に島状の被覆部分の面積が全面積に占める割合は30％以上80％以下であることが好ましい。
（5）実質的に島状の部分をなす部分の一部に中間層のない部分が存在することがさらに好ましい。
（6）島状の中間層の平均膜厚は10nm以上2μm以下であることが好ましい。
（7）島状の中間層において、光入射側の面の凹凸の平均傾斜角はその反対側の面の凹凸の平均傾斜角よりも大きいことが好ましい。
（8）本発明は、光起電力層は少なくとも一部が非単結晶シリコン系半導体よりなる場合に好適である。
（9）本発明は、光起電力層はアモルファスシリコン系半導体よりなる層を含む場合に好適である。
（10）本発明は、光起電力層は微結晶シリコン系半導体よりなる層を含む場合に好適である。

【0016】
【発明の実施の形態】
以下、本発明の積層型光起電力素子として光起電力層が2層あるタンデム型を例に実施の形態を説明するが、本発明はこれらによって何ら限定されるものではなく、光起電力層の数は適宜選択し得る。

【0017】
まず、本発明の概念を説明する。

【0018】
図1は島状の中間層の概念を示す模式図である。（A）は中間層表面の平面図、（B）は平面図（A）でA－A'と示したところの断面図である。図には光起電力層105、島状の中間層104が図示されている。一般的に島とは水面より上に出て独立しているものを島というが、物理表面には海水面という基準が無いので、ここでは、平均膜厚に対して50％の膜厚の位置を含んだ仮想面の境界とし、この面で囲まれた部分を島と表し、その外

下を谷の凹凸をなす部分とする。(A)では、実線が山の境界101を表し、実線で囲まれた部分（斜線の部分）が山102であり、それ以外の部分が谷の凹凸をなす部分103である。(B)では、点線にて平均膜厚の50%のライン100を表している。この点線と交わる部分が山の境界101を形成しており、この点線より上にある部分が山102であり（斜線の部分）、下にある部分が谷の凹凸をなす部分103である。図2は比較例の図として、同じ凹凸であるが平均膜厚が薄い例を示している。図には光起電力層202、中間層201が図示されている。同じく、点線にて平均膜厚の50%のライン203を表している。この図では、点線と交わる部分が無く、山となる部分が無いことを意味している。

【0019】

図3には、光起電力層に欠陥が存在する場合の漏れ電流の経路の模式図を示す。

【0020】

(A)は本発明の島状の中間層301を用いた場合であり、欠陥303は、異物の付着等による半導体層の欠落、ひび割れ、不純物混入などであり、光起電力特性を劣っているだけでなく、漏れ電流の経路となる。中間材301は光起電力層302と良好なコンタクトを取るために適当に導電性を持っており、面内方向にも漏れ電流306が流れる。この場合、谷の凹凸をなす部分304が山305の部分よりも薄くなっており、この部分は漏れ電流が流れにくくなる。したがって、欠陥が影響を及ぼす範囲は山305の部分に限られる。その結果、シャント抵抗の低下、Voc、FFの低下が抑制される。

【0021】

(B)は実質的に平坦な中間層を用いた場合であり、表面に凹凸は形成されているが、山に比べて小さい。このような中間層の場合、漏れ電流306が広範囲から流れ、欠陥303の影響は広範囲に及び、シャント抵抗が低下し、Voc、FFの低下につながる。このような中間層の場合、漏れ電流306を流れにくくするには平均膜厚を薄くすることが考えられるが、平均膜厚が薄くなると反射層としての機能が低下してゆく。また相対的に、凹凸が高くなれば、表面の凹凸も小さくなるので、散乱効果も得られなくなってゆく。また、他方、抵抗率を高くすることが考えられるが、光起電力層とのコンタクトを取るためには、平均膜厚にもよるが抵抗率をあまり高くできない。したがって、中間層の設計が非常に難しくなる。

【0022】

反射層としての効果は、中間材の界面での屈折率の違いによって生まれるものであり、界面での多重反射を考慮しなければならない。光の干渉があるので波長によって反射率は変わってくるが、概して、平均膜厚が厚いほど、反射率は増加していく。また、中間層の表面が凹凸であれば、光の散乱効果が現れて、反射光の光路長が伸び、上部の光起電力素子において短絡光電流の増加が見られる。一方、透過する光も、散乱されるので、下部の光起電力素子においても、短絡光電流の増加が見られる。従って、反射材としての効果は、おもに中間層の平均膜厚によって制御可能である。さらに山の凹凸を適当に選べば、散乱効果も期待でき、半導体層中での光路長が伸び、中間層の両側のセルで、短絡光電流の増加が見られる。

【0023】

以上の作用により、中間層を島状の中間層とすることによって、短絡光電流の増加、シャント抵抗の低下の抑制によるVoc、FFの低下の抑制で、光電変換効率の向上が見られる。さらに、谷の膜厚部は薄ければ薄いほど、漏れ電流が流れにくくなるので、島状の凹凸をなす部分の平均膜厚が全平均膜厚の25%未満になっていれば、さらに好ましい。また、全く中間層がない部分があれば、漏れ電流は流れないので、実質的に島状の凹凸をなす部分の一部に中間層のない部分が存在することがより好ましい。

【0024】

漏れ電流の流れる範囲（欠陥が影響を及ぼす範囲）は山の範囲におおむね限られるので、山の大きさが大きいほど、広い範囲が欠陥の影響を受けてしまい、島状の中間層とした効果が薄れてくる。また、逆に、山の面積が小さいと、上に堆積される半導体層の被覆性が悪くなり、上部の光起電力層に新たな欠陥を発生させるので、光電変換効率の低下につながる。従って、島状の山部分の平均面積は5×10^{3} nm^{2}以上5×10^{7} nm^{2}以下の範囲が好ましい。より好ましくは1×10^{4} nm^{2}以上1×10^{7} nm^{2}以下の範囲であり、最適には5×10^{4} nm^{2}以上5×10^{6} nm^{2}以下の範囲である。

【0025】

山の面積×山の数が減っていけば、つまり、谷の凹凸部分が増えていけば、島状となっている効果が薄れていくので島状の山部分の面積が全面積に占める割合は30%以上が好ましい。一方、面積割合が大きいと谷の凹凸部分が減り、漏れ電流を減らす効果が薄れるので、80%以下が望ましい。さらに好ましくは、35%以上75%以下であり、最適には、40%以上70%以下である。

【0026】

島状の中間層の平均膜厚は10nm以上2μm以下であることが好ましい。上で述べたように、反射層としての効果は、中間層の界面での屈折率の違いによって生まれるものであるので、あまり薄いと効果が得られない。よって、10nm以上が好ましい。また、2μmを超えるような厚さは中間材での吸収が増えてくるために、下部のセルの短絡光電流が低下するので、2μm以下が好ましい。さらに好ましくは、50nm以上1.5μm以下であり、最適には100nm以上1μm以下である。

【0027】

さらに、島状の中間層において、光入射側の面の凹凸の平均傾斜角はその反対側の面の凹凸の平均傾斜角よりも大きいことが好ましい。ここでいう平均傾斜角とは、中間層の表面の微分子において、ある座標(X1、Y1、Z1)の微面((X1、Y1、Z1)の法線方向が実質的な基板の法線となす角を面内の各位置において平均したものである。傾斜角はAFM等、表面形状が観察できる測定手段を用いて、容易に測定できる。光の波長が数100nm程度を対象としているので、測定において、解像度は最低限、数10nm程度の解像度が必要である。一方、最近の技術の進歩によって、原子領域レベルの像を観察できるようになっているが、一般的に凹凸形状という観点からは、このような観察手段は必要ない。実質的に面傾斜面形状が観察できる適当な解像度（数nm〜数10nm）を選べばよい。

【0028】

ここで、凹凸している面に光が入射すると屈折率の違いに起因する屈折が起きる。凹状でかつ凹凸の平均傾斜角が大きければ、光の屈折する角度が大きくなり、光学的な散乱効果が増える。ところで、先にも述べたように、反射層としては光の光入射側の面とその反対側の面の二つの界面での多重反射があるので、その反対側の面では光入射側の面と異なる角度へ屈折するほうが、散乱効果が高くなるので、両面が異なる平均傾斜角を有するほうが、散乱効果が高い。

【0029】

太陽光のスペクトルを考えた場合、有効に利用できる波長範囲はおおむね300nm〜1200nm付近である。中間層の上部のセルで短波長光は吸収されており、中間層としては長波長の光が有効に透過することが好ましく、長波長の目安である800nmの透過率がさらに60%以上あることが望ましい。さらに好ましくは、70%以上である。最適には80%以上である。

【0030】

また、たとえば、中間層として、金属の極薄膜も用いることもできるが、長波長光を透過し、かつ適度な抵抗率であるものとして、前記島状の中間層は金属酸化物が好適である。

【0031】

本発明は光起電力層が少なくとも一部が非単結晶シリコン系半導体よりなる場合に好適である。シリコン系非単結晶半導体では、バンドギャップエネルギーが光を最も効率的に吸収できるバンドギャップエネルギー（1.4eV付近）とずれており、積層型光起電力素子を用いて、本発明の島状の中間層を適用するのに好適である。

【0032】

本発明は、光起電力層はアモルファスシリコン系半導体よりなる層を含む場合に好適であ

る。アモルファスシリコン系半導体はバンドギャップエネルギーが1．7eVと大きく、光入射側にアモルファスシリコン系半導体を用いるとよい。

【0033】

本発明は、光起電力材は微結晶シリコン系半導体よりなる層を含む場合に好適である。微結晶シリコン系半導体はバンドギャップエネルギーが1．1eVと小さく、光閉じ込め効果も期待できることから、光入射側と異なる光起電力部に微結晶シリコン系半導体を用いるとよい。

【0034】

次に本発明の構成および各構成要素について詳細に説明する。

【0035】

図4は本発明の実施形態である積層型光起電力素子の断面構成を示す模式図である。金属等の導電性の基板401上に光反射層402、第2の光起電力部403、透光性の中間層404、第1の光起電力部405、透明電極406が順に積層されている。第1の光起電力材405と第2の光起電力材403の光電変換部を構成する半導体は第1の光起電力材405が第2の光起電力部の半導体よりバンドギャップが大きい半導体で構成されていたり、光電変換部が薄く構成されていたりして、第1の光起電力部405で短波長領域を第2の光起電力部403で長波長領域の光が吸収されるように設計されている。透光性の中間層404は光の一部を反射し、第1の光起電力部405の光吸収量を増加させる効果を持っている。

【0036】

また、図5は本発明の他の実施形態である積層型光起電力素子の断面構成を示す模式図である。ガラス等の透光性絶縁基板の基板501上に透明電極506、第1の光起電力部505、透光性の中間層504、第2の光起電力部503、光反射層502が順に積層されている。この場合には光入射は透光性絶縁基板である基板501側から行われる。

【0037】

図6は中間層がないことのみが図4に示す本発明の積層型光起電力素子と同じ構成の積層型光起電力素子の断面構成を示す模式図である。金属等の導電性の基板601上に光反射層602、第2の光起電力部603、第1の光起電力部604、透明電極605が順に積層されている。（基板）

本発明の積層型光起電力素子に用いる基板を構成する材料には、導電性材料及び絶縁性材料の何れでもよく、その種類を問わない。導電性材料としては、例えば、めっき鋼板、NiCr、ステンレス、Al、Cr、Mo、Au、Nb、Ta、V、Ti、Pt、Pb、Sn等の金属、またはこれらの合金などが挙げられる。絶縁性材料としては、ポリエステル、ポリエチレン、ポリカーボネート、セルロースアセテート、ポリプロピレン、ポリ塩化ビニル、ポリ塩化ビニリデン、ポリスチレン、ポリアミド等の合成樹脂、またはガラス、セラミックス、紙などが挙げられる。特に金属基板としてはステンレス鋼、絶縁基板としてはガラス、セラミックス、ポリイミドが好適に用いられる。また基板側から光入射する場合には透光性絶縁性基板が用いられ、特にガラスが好適に用いられる。

【0038】

基板の表面形状は、平滑面、あるいは山の高さが最大0．1～1．0μmの凹凸面となるテクスチャー化した形状であってもよい。例えば、ステンレスによる基板の表面をテクスチャー化する一つの方法として、酸性溶液を用いて表面をエッチング処理することが挙げられる。

【0039】

基板の厚さは、各層を所望に積層できて光起電力素子を所望に形成し得るように適宜に決定するが、光起電力素子としての柔軟性が要求される場合には、支持体としての機能が十分に発揮される範囲で可能な限り薄くすればよい。しかし、基板の製造上及び取り扱い上の点から、そして機械的強度の点から、通常は厚さが10μm以上とされる。

【0040】

（反射層）

本発明の積層型光起電力素子に用いる反射層には可視光から近赤外で反射率が高い金属、

例えばAg、Al、Cu等の金属やこれらの合金の薄膜層が用いられる。真空蒸着法、スパッタリング法等や、水溶液からの電解析出法などの方法で形成することが好適である。この反射層の厚さは、10nmから5000nmが適した膜厚として挙げられる。また反射をさせるために表面が凹凸であることが好ましい。また反射層には反射する光量を多くするために反射増加層を備えるのが望ましい。

【0041】

反射増加層の構成材料には、ZnO、SnO_2、In_2O_3、ITO、TiO_2、CdO、Cd_2SnO_4、Bi_2O_3、MoO_3、Na_xWO_3等が挙げられる。反射増加層は、これらの材料を使用し、真空蒸着法、スパッタリング法、電解析出法、CVD法、スプレー法、スピンオン法、ディッピング法等の方法で形成することが好適である。この反射増加層の厚さは、使用材料が有する屈折率により最適な膜厚は異なるが、好ましくは50nm～10μmが最適の範囲として挙げられる。また、光を散乱させるために反射増加層の表面が凹凸であることが好ましい。例えば、スパッタリング法においては、形成条件によって、結晶粒界を基にした凹凸が生成される。

【0042】

（光起電力部）

本発明の積層型光起電力素子に用いられる半導体としてはIV族、III－V族、II－VI族、I－III－VI_2族の単結晶、多結晶、微結晶、非晶質が用いられる。IV族としてはC、Si、Ge、及びこれらの合金、III－V族としてはAlAs、AlSb、GaN、GaP、GaAs、GaSb、InP、InAs、II－VI族としてはZnSe、ZnS、ZnTe、CdS、CdSe、CdTe、Cu_2S、I－III－VI_2族としては$CuInSe_2$などが挙げられる。特にシリコン系半導体が好適に用いられる、また形態は単結晶、多結晶、微結晶、非晶質が好適に用いられる。

【0043】

本発明の積層型光起電力素子に用いられる光起電力部は、pn接合、pin接合を含んでおり、光起電力部を少なくとも2層以上積層して構成される。それぞれの光起電力部は材料の異なる半導体を用いて構成することも、同一の材料で構成することもできるが、短波長の光ほど吸収されやすいことから、光入射側には、より短波長を吸収しやすい材料を用いた光起電力部を配置し、その後により長波長を吸収しやすい材料を用いた光起電力部の配置する構成が好適に用いられる。

【0044】

（中間層）

本発明の積層型光起電力素子に用いられる中間層は金属の薄膜や金属酸化物が用いられる。金属の薄膜としては、Ag、Al、Cu等の金属やこれらの合金の極薄膜が用いられるが、吸収があるために極薄い膜厚が用いられる。また、金属酸化物としては、ZnO、SnO_2、In_2O_3、ITO、TiO_2、CdO、Cd_2SnO_4、Bi_2O_3、MoO_3、Na_xWO_3等が挙げられる。特に酸化インジウム、酸化スズ、酸化インジウムスズ、酸化亜鉛が好適に用いられる。

【0045】

また、金属酸化物として中間層の屈折率は反射率を上げるために光起電力部の中間層に接する部分の屈折率より低いことが望ましい。

【0046】

前記の中間層の形成方法であるが、たとえば、エッチングが挙げられる。まず、中間層を真空蒸着法、スパッタリング法、電解析出法、CVD法、スプレー法、スピンオン法、ディッピング法等の方法で形成することが好適である。そのとき、導電率を変化させる物質を添加してもよい。

【0047】

その後、ウエットエッチングやドライエッチングで結晶粒界のエッチング速度が大きいことを利用して、凹部に形成することができる。このときドライエッチングとしてはハロゲン化水素やメタンガスと不活性ガスの混合気体等を用いることができる。ウエットエッチ

ングでは硫酸、塩酸、硝酸等の酸を用いることができる。上記方法では、制御が難しいので、エッチング速度が遅い被膜の酸溶液を中間層上に設けて、これをマスクとして、エッチングを行うこともできる。

【0048】

また、真空蒸着法、スパッタリング法、電解析出法、CVD法、スプレー法、スピンオン法、ディッピング法等の方法で形成後、加熱処理によって凝集させることによっても得られる。

【0049】

（透明電極）

本発明の積層型光起電力素子に用いられる透明電極は酸化インジウム、酸化スズ、酸化インジウムスズ、酸化亜鉛等が挙げられ、スパッタリング法、真空蒸着法、化学的気相成長法、イオンプレーティング法、イオンビーム法、およびイオンビームスパッタ法などで形成することができる。また、硝酸基や酢酸基やアンモニア基などと金属イオンからなる水溶液中からの電気析出法や浸漬法でも作製することができる。透明電極の厚さは、反射防止膜としての条件を満たす膜厚に形成するのが好ましい。

【0050】

【実施例】

以下に、本発明の好適な実施例を添付図面に基づいて詳細に説明するが、本発明はこれらの実施例に限定されるものではない。

【0051】

（実施例1）

第1の光起電力部として i 層が非晶質シリコンSi：Hのpin型光起電力素子、第2の光起電力部として i 層が微結晶シリコンSiのpin型光起電力素子、各々の中間層として酸化亜鉛を用いた積層型光起電力素子を作製した。

【0052】

基板401には、縦横45mm×45mm、厚さ0.15mmの形状で、一般的にBA仕上げと呼ばれる平滑なステンレス板（SUS430）を使用し、市販の直流マグネトロンスパッタ装置（不図示）に設置し、圧力が10^{-3}Pa以下になるまで排気した。

【0053】

その後、アルゴンガスを30cm^3/min（normal）供給し、圧力を2×10^{-1}Paに保持した。基板は加熱せず、6inchφのアルミニウムターゲットに120Wの直流電力を印加し、90秒間で70nmのアルミニウムの金属層を成膜した。引き続き、基板温度を200℃に加熱し、6inchφの酸化亜鉛のターゲットに電気接続を切り替えて500Wの直流電力を30分間印加し、約3000nmの酸化亜鉛の反射増加層を成膜した。

【0054】

図7は本発明の積層型光起電力素子の半導体層を作製するために好適な装置の一例を示す模式図である。図7に示す堆積膜形成装置は、ロードチャンバー701、微結晶シリコンi層用チャンバー703、アモルファスシリコンi層用RFチャンバー704とn層用RFチャンバー702とp層用RFチャンバー705、およびアンロードチャンバー706から主に構成されている。各チャンバー間は、ゲートバルブ707、708、709、710、711で各原料ガスが混合しないように分離されている。

【0055】

微結晶シリコンi層用チャンバー703は、基板加熱用のヒーター712およびプラズマCVD室713から構成されている。RFチャンバー702は、n層堆積用ヒーター714とn型層堆積用の堆積室715を、RFチャンバー704はi型層堆積用ヒーター716とi型層堆積用の堆積室717を、RFチャンバー705はp型層堆積用ヒーター718とp型層堆積用の堆積室719を有している。基板は基板ホルダー721に取り付けられ、レール720上を外部から駆動されるローラーによって移動する。プラズマCVD室713では、微結晶層を形成する。微結晶層は、マイクロ波プラズマCVD法またはVHFプラズマCVD法が使用される。

【0056】

このような堆積膜形成装置を使用して、表1に示す様に各層における所定の成膜条件のもとに半導体層を形成した。

【0057】

【表1】

		原料ガス (cm^3/min(normal))				電力密度 (W/cm^2)		圧力 (Pa)	基板温度 (℃)	膜厚 (nm)
		SiH_4	H_2	PH_3 (2%H_2希釈)	BF_3 (2%H_2希釈)	RF	VHF			
第1の発電部	n1	2	48	0.5		0.04		180	225	10
	i1	2	48			0.04		180	210	100
	p1	0.025	35		1	1.2		270	165	5
第2の発電部	n2	2	48	0.5		0.04		180	225	20
	i2	25	750				0.2	40	250	2000
	p2	0.025	35		1	1.0		270	165	5

【0058】

最初に、反射層402を形成した基板401上に表1に従って以下の手順で第2の光起電力部を形成した。基板401を基板ホルダー721にセットしロードチャンバー701のレール720上にセットする。そして、ロードチャンバー701内を数百mPa以下の真空度に排気する。

【0059】

次に、ゲートバルブ707を開け、基板ホルダー721をチャンバー702のn型層堆積室715に移動する。各ゲートバルブ707、708、709、710、711を閉じた状態で、所定の原料ガスにてn型層を所定の膜厚に堆積する。十分に排気した後、ゲートバルブ708を開けて基板ホルダー721を堆積チャンバー703に移動し、ゲートバルブ708を閉じる。

【0060】

ヒーター712で基板を所定の基板温度に加熱し、所定の原料ガスを必要量導入し、所定の真空度にして、所定のマイクロ波エネルギーまたはVHFエネルギーを堆積室713へ導入し、プラズマを発生させて基板上に微結晶シリコンi型層を所定の膜厚に堆積する。チャンバー703を十分に排気し、ゲートバルブ709、710を開けて基板ホルダー721をチャンバー703からチャンバー705へ移動する。

【0061】

基板ホルダー721をチャンバー705のp型層堆積室719に移動させた後、ヒーター718によって基板を所望の温度に加熱する。堆積室719にp型層堆積用の原料ガスを所定の流量だけ供給し、所定の真空度に維持しつつ堆積室719にRFエネルギーを導入し、p型層を所望の層厚に堆積する。

【0062】

上記と同様にして堆積室719を十分に排気した後、ゲートバルブ711を開け、半導体層が堆積された基板401をセットした基板ホルダー721をアンロードチャンバー706へ移動する。

【０ ０ ６ ３】
ゲートバルブを全て閉じ、アンロードチャンバー７０６内へ窒素ガスを導入して、常圧に復帰する。その後、アンロードチャンバー７０６の取り出しバルブを開けて、基板ホルダー７２１を取り出す。
【０ ０ ６ ４】
次に基板ホルダー７２１から第２の光起電力層まで作製した基板４０１をとりはずし中間層を形成するために市販の直流マグネトロンスパッタ装置（不図示）に設置し、圧力が１０$^{-3}$Ｐａ以下になるまで排気した。
【０ ０ ６ ５】
その後、アルゴンガスを３０ｃｍ^{3}／ｍｉｎ（ｎｏｒｍａｌ）供給し、圧力を２×１０$^{-1}$Ｐａに保持した。引き続き、基板温度を２００℃に加熱し、６ｉｎｃｈφの酸化亜鉛のターゲットに直流電源を切り替えて１００Ｗの直流電力を２５分間印加し、約５００ｎｍの酸化亜鉛層を堆積した。引き続き、アルゴンガスを３０ｃｍ^{3}／ｍｉｎ（ｎｏｒｍａｌ）供給し、圧力を２×１０$^{-1}$Ｐａに保持した。基板温度を２００℃に加熱し、６ｉｎｃｈφのクロムを５重量％含む酸化亜鉛ターゲットに直流電源を切り替えて５０Ｗの直流電力を１分間印加し、約１０ｎｍのクロムが添加された酸化亜鉛層を堆積した。その後、取り出して、１０重量％の酢酸溶液に３０秒浸漬してエッチングを行った。そして、イソプロピルアルコールを用いて超音波洗浄を行い、オーブンにて乾燥させた。
【０ ０ ６ ６】
次に再び堆積膜形成装置７００を用いて、上記中間層が形成された基板４０１上に第１の光起電力層としてｐｉｎ型非晶質Ｓｉ：Ｈ光起電力素子を以下に述べるように作製した。
【０ ０ ６ ７】
上記と同様にして所定の条件でｎ型層を所定の膜厚に堆積する。十分に排気した後、ゲートバルブ７０８、７０９を開けて基板ホルダー７２１を搬送チャンバー７０４に移動し、ゲートバルブ７０８、７０９を閉じた。
【０ ０ ６ ８】
ヒーター７１６で基板を所定の基板温度に加熱し、所定の原料ガスを必要量導入し、所定の真空度にして、所定のＲＦエネルギーを放電室７１７へ導入し、プラズマを発生させて基板上にｉ型Ｓｉ：Ｈ層を所定の膜厚に堆積する。チャンバー７０４を十分に排気し、ゲートバルブ７１０を開けて基板ホルダー７２１をチャンバー７０４からチャンバー７０５へ移動させた。
【０ ０ ６ ９】
上記と同様にして所定の条件でｐ型層を所定の膜厚に堆積した。
【０ ０ ７ ０】
上記と同様にして放電室７１９を十分に排気した後、ゲートバルブ７１１を開け、半導体層が堆積された基板４０１をセットした基板ホルダー７２１をアンロードチャンバー７０６へ移動した。
【０ ０ ７ １】
上記と同様にしてアンロードチャンバー７０６内から基板ホルダー７２１を取り出した。
【０ ０ ７ ２】
次に、基板をＤＣマグネトロンスパッタ装置のアノードの表面に取り付け、ステンレス製のマスクで試料の周囲を遮蔽して、中央部４０ｍｍ×４０ｍｍの領域に１０重量％の酸化錫と９０重量％の酸化インジウムからなるターゲットを用いて透明電極として酸化インジウムスズをスパッタリングした。
【０ ０ ７ ３】
堆積条件は基板温度１７０℃、不活性ガスとしてアルゴンの流量５０ｃｍ^{3}／ｍｉｎ（ｎｏｒｍａｌ）、酸素ガス０．５ｃｍ^{3}／ｍｉｎ（ｎｏｒｍａｌ）、堆積室内の圧力３００ｍＰａ、ターゲットの単位面積当たりの投入電力密度０．２Ｗ／ｃｍ^{2}にて約１００秒で膜厚７０ｎｍとなるように堆積した。膜の厚みは、前もって同じ条件で堆積時間との関係を検量して形成することにより、所定の厚みとした。こうして作製したサンプルを「実１

」とした。
【０ ０ ７ ４】
（比較例１）
中間層の作製においてアルゴンガスを３０ｃｍ^{3}／ｍｉｎ（ｎｏｒｍａｌ）供給し、圧力を２×１０$^{-1}$Ｐａに保持した。引き続き、基板温度を２００℃に加熱し、６ｉｎｃｈφの酸化亜鉛のターゲットに直流電源を切り替えて１００Ｗの直流電力を１５分間印加し、約３００ｎｍの酸化亜鉛層を堆積した。このようにして中間層を作製した以外は実施例１と同様の手順により、光起電力素子を作製した。こうして作製したサンプルを「比１」とした。
【０ ０ ７ ５】
まず、実施例１と比較例１で中間層まで作製した中間層表面観察用サンプルを用いて、中間層の膜厚分布を評価した。表面形状の観察にはＡＦＭ（原子間力顕微鏡　セイコーインスツルメンツ製Ｎａｎｏｐｉｃｓ　１０００）を用いた。平均膜厚は断面をＴＥＭ（透過型電子顕微鏡　ＪＥＯＬ製ＪＥＭ－４０００ＥＸ）で観察し、求めた。その手順は観察した断面像より、像の明暗によって中間層部分を特定し、数箇所で中間層の厚さを断面像より求め、平均することにより算出した。膜厚分布の評価は、表面観察用のサンプルを用い、中間層をつける前のＡＦＭ像をまず観察しておき、マーキングを元に同じところの中間層表面をＡＦＭで観察する。この後、この場所の一部の断面部分をＴＥＭで観察し、この部分の膜厚を求める。この結果と、２つのＡＦＭ像から、演算して、表面の膜厚分布を求めた。観察範囲は３０μｍ□での測定は５１２×５１２点で行った。測定は場所を変えて２０箇所観察し、誤差範囲内で、同一の結果が得られるのを確認した。
【０ ０ ７ ６】
実施例１では中間層が島状の形体をしており、基板の露出全体を含む部分の膜厚が平均膜厚の５０％未満であった。また、最大の膜厚がスパッタで堆積した膜厚よりも厚くなっていることより、マスクの用途で添加したクロムを含む酸化亜鉛層は除去されていることを確認した。さらに平均膜厚は３００ｎｍであった。
【０ ０ ７ ７】
対して、比較例１では、中間層に凹凸は在るものの島状ではなく、平均膜厚の５０％未満の部分は無かった。また、平均膜厚は３００ｎｍであった。
【０ ０ ７ ８】
こうして実施例１と比較例１で作製した計１０個のサンプルについて山下電装株式会社製のＹＳＳ－１５０を使用し、ＡＭ１．５のスペクトル、強度１００ｍＷ／ｃｍ^{2}で光照射した状態で電流電圧特性を測定した。測定した電流電圧特性から短絡電流密度［Ｊｓｃ（ｍＡ／ｃｍ^{2}）］、開放電圧［Ｖｏｃ（Ｖ）］、曲線因子［ＦＦ］、光電変換効率［η（％）］を求めた。
【０ ０ ７ ９】
試料の暗状態での電圧電流特性を測定し、原点付近の傾きからシャント抵抗［Ｒｓｈ（Ωｃｍ^{2}）］を求めた。
【０ ０ ８ ０】
これらの特性値を比較例に対する実施例の比率（実１／比１）をまとめたものを表２に示す。
【０ ０ ８ １】
【表２】

	Jsc	FF	Voc	Eff.	Rsh
実1/比1	1.001	1.032	1.017	1.061	5.12×10^{2}

【０ ０ ８ ２】
実１は比１に比べ、Ｊｓｃ、ＦＦ、Ｖｏｃ、Ｒｓｈのいずれも改善し、高い光電変換効率

を示した。

【0083】

さらに、信頼性試験を以下のように行った。試料を恒温恒湿槽に投入し、85℃、相対湿度85%に保持した。この試験中に、素子に逆バイアス－0.85Vを20時間印加し続けた。その後、取り出し、表面に十分乾燥を施してから、電流電圧特性を測定した。各特性は試験前に対する相対値で、表3に示す。

【0084】

【表3】

	Jsc	FF	Voc	Eff.	Rsh
実1	1.001	0.996	1.003	1.000	0.997
比1	0.997	0.980	0.994	0.977	0.321

【0085】

実1は、信頼性試験によって、ほとんどシャント抵抗の低下は見られなかった。一方、比1では、シャント抵抗が初期よりも低下して、主にVoc、FFが低下し、光電変換効率の低下が見られた。

【0086】

以上のことから、本発明の形状の中間層を持つ光起電力素子では欠陥が発生しても、欠陥の影響が面内方向に及ばず、初期光電変換効率が良好で、信頼性も高いことがわかった。

【0087】

（実施例2）

第1の光起電力部としてi層が微結晶系Si:Hのpin型光起電力部、第2の光起電力部としてi層が非晶質Siのpin型光起電力部、島状の中間層として酸化亜鉛層を用いた積層型光起電力素子の作製条件を変えて4サンプル作製した。

【0088】

中間層以外は実施例1と同様の条件で作製し、中間層の作製条件は中間層の平均膜厚をいずれも300nmにそろえるために、酸化亜鉛層の堆積時間を調整して、エッチング前の膜厚を調整し、また、希硝酸溶液の濃度とエッチング時間を調整することによって、島の周辺をなす部分の平均膜厚の異なるサンプルを得た。こうして得られたサンプルを「実2A」、「実2B」、「実2C」、「実2D」とした。

【0089】

酸化亜鉛層の堆積条件とエッチング条件を表4にまとめて示す。

【0090】

【表4】

	堆積時間 (min)	膜厚 (nm)	硝酸濃度 (重量%)	エッチング時間 (s)
実2A	25	500	10	40
実2B	27	540	5	60
実2C	30	600	5	90
実2D	32	640	5	110

【0091】

中間層の膜厚分布を実施例1と同様に評価した結果を表5に示す。ここで、島の周辺部の平均膜厚比とは島の周辺をなす部分の平均膜厚を全平均膜厚で割ったものである。

【0092】

【表5】

	島の周辺部の平均膜厚比(%) [島の周辺部の平均膜厚/全平均膜厚]
実2A	33
実2B	24
実2C	16
実2D	16

【0093】

いずれのサンプルも中間層が島状の形状をしており、島状の周辺をなす部分の膜厚が平均膜厚の50%未満であった。平均膜厚はいずれのサンプルもほぼ300nmであった。いずれのサンプルも最大の膜厚がスパッタで堆積した膜厚よりも薄くなっていることより、マスクの外側で堆積したクロムを含む酸化亜鉛層は除去されていることを確認した。また、実2A、実2B、実2Cは全面にわたって中間層が存在していたが、実2Dは、一部、中間層の無い部分があった。

【0094】

次に、作製した光起電力素子の電流電圧特性を実施例1と同様に測定した。その結果を表6に示す。結果は比較例1との相対値で示す。

【0095】

【表6】

	Jsc	FF	Voc	Eff.	Rsh
実2A/比1	1.011	1.032	1.017	1.061	5.12×10^{3}
実2B/比1	1.012	1.039	1.020	1.072	7.25×10^{3}
実2C/比1	1.009	1.041	1.021	1.072	8.89×10^{3}
実2D/比1	1.011	1.045	1.025	1.083	1.35×10^{3}

【0096】

さらに、信頼性試験を実施例1と同様に行った。各特性は試験前に対する相対値で、表7に示す。

【0097】

【表7】

	Jsc	FF	Voc	Eff.	Rsh
実2A	1.001	0.996	1.003	1.000	0.997
実2B	1.000	0.997	1.003	1.000	0.998
実2C	1.000	0.998	1.005	1.000	0.998
実2D	1.000	0.999	1.002	1.001	0.996
比1	0.997	0.980	0.994	0.977	0.321

【0098】

実2A、B、C、Dは、いずれも信頼性試験によって、ほとんどシャント抵抗の低下は見

られず、光電変換効率は初期の値を維持していた。

【０099】

以上の結果から、実施例2B、2C、2Dは実施例2Aよりも、よりシャント抵抗が改善し、Voc、FFがより向上した。よって、凸の面積の平均値が全平均値の25%未満であればより高い光電変換効率を得ることができる。また、実2Dは、実2Cよりもさらに、シャント抵抗が改善し、Voc、FFが向上したことより、島状の周辺をなす部分の一部に中間層のない部分が存在することにより、よりいっそう高い光電変換効率を得ることができた。

【０100】

〔実施例3〕

第1の光電変換層としてi層が非晶質シリコンSi：Hのpin型光電変換層、第2の光電変換層としてi層が微結晶Siのpin型光電変換層、島状の中間層として酸化亜鉛膜を用いた積層型光電変換素子の作製条件を変えて6サンプル作製した。

【０101】

中間層以外は実施例1と同様の条件で作製し、中間層の作製条件はマスクとなるクロムが添加された酸化亜鉛膜の成膜時間と成膜温度を変えることによって島の平均面積の異なるサンプルを得た。こうして得られたサンプルを「実3A」、「実3B」、「実3C」、「実3D」、「実3E」、「実3F」とした。

【０102】

クロムが添加された酸化亜鉛膜の成膜条件は表8にまとめて示す。

【０103】

【表8】

	成膜時間 (min)	膜厚 (nm)	成膜温度 (℃)
実3A	1.0	10	200
実3B	0.6	6	250
実3C	0.7	7	350
実3D	1.4	14	150
実3E	1.7	17	100
実3F	1.8	18	50

【０104】

中間層の表面形状を実施例1と同様に評価した結果を表9に示す。ここで島の平均面積は島の正射投影の面積合計を島の数で割ったものである。得られた表面形状より、島の部分の面積を算出して、島の個数で除することで、平均面積を求めた。

【０105】

【表9】

	島の平均面積
実3A	150000nm^2
実3B	4100nm^2
実3C	5000nm^2
実3D	4.6μm^2
実3E	50μm^2
実3F	71μm^2

【０106】

いずれのサンプルも中間層が島状の形状をしており、島状の周辺をなす部分の割合が平均面積の50%以上であった。平均膜厚はいずれのサンプルもほぼ300nmであった。いずれのサンプルも最大の膜厚がスパッタで成膜した膜厚よりも厚くなっていることより、マスクの用途で成膜したクロムを含む酸化亜鉛膜は除去されていることを確認した。

【０107】

次に、作製した光電変換素子の電流電圧特性を実施例1と同様に測定した。その結果を表10に示す。結果は比較例1との相対値で示す。

【０108】

【表10】

	Jsc	FF	Voc	Eff.	Rsh
実3A/比1	1.011	1.032	1.017	1.061	5.12×10^2
実3B/比1	1.013	1.011	1.005	1.029	2.29×10^1
実3C/比1	1.012	1.027	1.013	1.055	2.55×10^2
実3D/比1	1.008	1.038	1.016	1.063	2.43×10^2
実3E/比1	1.010	1.025	1.014	1.050	9.76×10^1
実3F/比1	1.009	1.015	1.003	1.027	9.89×10^1

【０109】

実3A、実3C、実3D、実3Eより実3Bと実3Fは若干光電変換効率が低かった。さらに、信頼性試験を実施例1と同様に行った。各試料の初期値に対する相対値で、表11に示す。

【０110】

【表11】

	Jsc	FF	Voc	Eff.	Rsh
実3A	1.001	0.996	1.003	1.000	0.997
実3B	1.000	0.996	0.997	0.993	0.818
実3C	1.001	0.998	0.999	0.998	0.987
実3D	1.000	0.997	1.002	0.999	0.988
実3E	1.000	0.995	1.004	0.999	0.998
実3F	0.998	0.989	0.996	0.983	0.673
比1	0.997	0.980	0.994	0.977	0.321

【0111】
実3A、実3B、実3C、実3D、実3Eはほとんど低下しなかったが、実3Fは比1よりも改善されているが、若干の低下が見られた。
【0112】
以上結果より、島状の中間層において、島の正射投影の平均面積が5000nm^{2}以上で50μm^{2}以下がより好ましいことがわかった。
【0113】
（実施例4）
第1の光電変換層としてi層が非晶質系Si：Hのpin型光電変換層、第2の光電変換層としてi層が結晶質系Siのpin型光電変換層、島状の中間層として酸化亜鉛膜を用いた積層型光起電力素子の作製条件を変えて5サンプル作製した。
【0114】
中間層以外は実施例1と同様の条件で作製し、中間層は以下の作製手順で作製した。
【0115】
実施例1と同様に中間層の作製条件は中間層の平均膜厚をいずれも300nmのそろえるために、酸化亜鉛膜の堆積時間を2.5分とし、300nmに成膜した。引き続き、アルゴンガスを30cm^3/min（normal）供給し、圧力を2×10^{-1}Paに保持した。基板温度を室温にし、別ターゲットに蒸着源材料を切り替えて50Wの高周波電力を10秒間印加し、[illegible]の20nmの膜を堆積した。その後、所定の温度に加熱することによって、金属薄膜を凝集させた。その後、取り出して、10重量%の酢酸溶液に所定の時間、浸してエッチングを行った。そして、イソプロピルアルコールを用いて超音波洗浄を行い、オーブンにて乾燥させた。
【0116】
こうして得られたサンプルを「実4A」、「実4B」、「実4C」、「実4D」、「実4E」とした。
【0117】
熱処理の加熱温度とエッチングの条件を表12にまとめて示す。
【0118】
【表12】

	加熱温度 (℃)	加熱時間 (min)	エッチング時間 (s)
実4A	260	7	30
実4B	220	10	35
実4C	180	30	60
実4D	120	20	70
実4E	100	20	70

【0119】
中間層の形状を比較例1と同様に評価した結果を表13に示す。ここで、島状の正射投影の面積が全面積に占める割合とは島状の正射投影の面積を全面積で割ったものである。
【0120】
【表13】

	島状の正射投影の面積が全面積に占める割合(%)
実4A	24
実4B	38
実4C	66
実4D	80
実4E	86

【0121】
いずれのサンプルも中間層が島状の形状をしており、島状の凹部をなす部分の膜厚が平均膜厚の50%未満であった。平均膜厚はいずれのサンプルもほぼ300nmであった。いずれのサンプルも最大の膜厚がスパッタで成膜した膜厚よりも厚くなっていることより、マスクの部分で堆積した金属膜は除去されていることを確認した。
【0122】
次に、作製した光電変換素子の光電変換特性を実施例1と同様に測定した。その結果を表14に示す。結果は比較例1との相対値で示す。
【0123】
【表14】

	Jsc	FF	Voc	Eff.	Rsh
実4A/比1	0.995	1.010	1.013	1.018	9.00×10^{2}
実4B/比1	1.007	1.039	1.019	1.066	5.14×10^{2}
実4C/比1	1.011	1.035	1.021	1.068	6.80×10^{2}
実4D/比1	1.000	1.033	1.017	1.050	3.80×10^{2}
実4E/比1	0.999	1.005	1.002	1.006	7.12×10^{1}

【0124】
さらに、耐候性試験を実施例1と同様に行った。各特性は初期値に対する相対値で、表15に示す。
【0125】
【表15】

	Jsc	FF	Voc	Eff.	Rsh
実4A	1.001	0.997	1.000	0.998	0.995
実4B	1.001	0.995	1.004	1.001	0.997
実4C	1.000	0.998	1.003	1.001	0.998
実4D	1.000	0.995	1.001	0.996	0.996
実4E	1.000	0.989	0.998	0.987	0.178
比1	0.997	0.986	0.994	0.977	0.321

【0126】
実4A、実4B、実4C、実4Dは、いずれも耐候性試験によって、ほとんどシャント抵抗の低下はみられなかった。一方、実4Eは比1より改善されているが、若干の低下がみられた。
【0127】
以上結果より、島状の中間層において、島状の開口部の面積が全面積に占める割合は30%以上で80%以下がより好ましいことがわかった。
【0128】
（実施例5）
第1の光電変換層として非晶質シリコン系半導体層51によるpin型光電変換層、第2の光電変換層として結晶質シリコン系半導体層53のpin型光電変換層、島状の中間層として酸化亜鉛膜を用いた積層型光電変換素子を作製条件を変えて、6サンプル作製した。
【0129】
中間層以外は実施例1と同様の条件で作製し、中間層の作製条件は中間層の平均膜厚を変えるために、酸化亜鉛膜の堆積時間を調整して、エッチング前の膜厚を調整し、また、塩酸溶液の濃度とエッチング時間を調整することによって、平均膜厚の異なるサンプルを得た。こうして得られたサンプルを「実5A」、「実5B」、「実5C」、「実5D」、「実5E」、「実5F」とした。
【0130】
酸化亜鉛膜の堆積条件とエッチング条件を表16にまとめて示す。
【0131】
【表16】

	堆積時間 (min)	膜厚 (nm)	塩酸濃度 (重量%)	エッチング時間 (s)
実5A	25	500	10	40
実5B	1	20	5	3
実5C	1.3	26	5	5
実5D	75	1500	10	100
実5E	120	2400	15	130
実5F	150	3000	15	150

【0132】
中間層の膜厚分布を実施例1と同様に評価した結果を表17に示す。
【0133】
【表17】

	平均膜厚 (nm)
実5A	300
実5B	5
実5C	10
実5D	900
実5E	2000
実5F	2800

【0134】
いずれのサンプルも中間層の膜厚分布を評価したところ、島の開口部は平均膜厚の50%未満であった。また、いずれのサンプルも最大の膜厚がスパッタで堆積した膜厚よりも薄くなっていることより、マスクの開口で堆積したクロム含有の酸化亜鉛膜は除去されていることを確認した。
【0135】
（比較例5）
図6のような中間層のない光電変換素子を実施例1と同様の手順により、光電変換素子を作製した。こうして作製したサンプルを「比5」とした。
【0136】
作製した光電変換素子の電流電圧特性を実施例1と同様に測定した。その結果を表18に示す。結果は比較例5との相対値で示す。
【0137】
【表18】

	Jsc	FF	Voc	Eff.	Rsh
実5A/比5	1.043	0.997	1.002	1.042	7.25×10^{-1}
実5B/比5	1.005	0.999	0.999	1.003	8.25×10^{-1}
実5C/比5	1.021	1.001	1.001	1.023	9.89×10^{-1}
実5D/比5	1.049	0.987	0.999	1.034	6.35×10^{-1}
実5E/比5	1.034	0.989	0.997	1.020	6.17×10^{-1}
実5F/比5	1.003	0.999	0.999	1.000	4.23×10^{-1}

【0138】
さらに、信頼性試験を実施例1と同様に行った。各特性は初期値に対する相対値で、表18に示す。

【0139】
【表18】

	Jsc	FF	Voc	Eff.	Rsh
比5	1.001	0.998	1.000	0.999	0.999
実5A	1.001	0.996	1.004	1.001	0.997
実5B	1.000	0.997	1.003	1.000	0.996
実5C	1.000	0.996	1.002	0.998	0.999
実5D	0.998	0.999	1.002	0.999	0.998
実5E	1.000	0.999	1.001	1.000	0.997
実5F	0.999	0.999	1.000	0.998	0.996

【0140】
実5A、実5B、実5C、実5D、実5E、実5F、比5は、いずれも信頼性試験によって、ほとんどシャント抵抗の低下は見られなかった。

【0141】
分光感度特性を日本分光株式会社製のYQ−250BXを使用して測定した。各積層型光起電力素子の第1の光起電力層と第2の光起電力層の分光感度特性は以下のように測定した。第1の光起電力層の分光感度特性は、積層型光起電力素子に第2の光起電力層が光照射時に発生させる起電力に見合うバイアス電圧を印加しかつ第2の光起電力素子で主に吸収される波長領域のバイアス光を照射して、分光された参照光を照射しその時の発生電流を測定することにより分光感度特性を測定した。また第2の光起電力層の分光感度特性は、第1の光起電力層と同様に、第1の光起電力層の起電力に見合うバイアス電圧を印加し、第1の光起電力層で主に吸収される波長領域のバイアス光を照射して、この状態で分光感度特性を測定した。

【0142】
さらにこの分光感度特性から各光起電力素子の短絡光電流を算出した。第1の光起電力層の短絡光電流は先に測定した第1の光起電力層の分光感度スペクトルに太陽光の分光強度を組み込んで第1の光起電力層の電流値を計算した。第2の光起電力層の短絡光電流は先に測定した第2の光起電力層の分光感度スペクトルと太陽光の分光強度を組み込んで第2の光起電力層の短絡光電流を計算した。

【0143】
実施例5の6個のサンプルに関して短絡電流を比較例5に対する比率で表19に示す。

【0144】
【表19】

	第1の光起電力層	第2の光起電力層	合計
実5A/比5	1.043	1.011	1.027
実5B/比5	1.005	1.000	1.002
実5C/比5	1.021	1.005	1.013
実5D/比5	1.049	1.021	1.034
実5E/比5	1.065	0.998	1.032
実5F/比5	1.065	0.968	1.017

【0145】
第1の光起電力層の短絡光電流はいずれのサンプルも比5より増加している。一方、第2の光起電力層の短絡光電流は、実5A、実5B、実5C、実5Dは変わらないか増加しているが、実5E、実5Fについては、減少している。この結果から、膜厚が10nmより薄いと反射層としての効果があまり見れないことがわかる。また、平均膜厚が厚くなると、第2の光起電力層への光の透過が減ってくるために、第2の光起電力層の短絡光電流は減少してくることが分かる。さらに平均膜厚が3.0μmを越えてくるとかなり減少してくる。

【0146】
以上の結果から、実5Bは、あまり短絡光電流が増えず、本発明の形状の中間層が設ける効果がほとんどない。また、実5Fは本発明の形状の中間層があるにもかかわらず、第2の光起電力層へ光の透過が減少して、素子の短絡光電流があまり増えず、本発明の形状の中間層を設ける効果があまり見られない。一方、実5A、実5C、実5D、実5Eは短絡光電流が増え、光電変換効率が向上した。従って、中間層の平均膜厚は10nm以上2.0μmの範囲でより高い光電変換効率を得ることができた。

【0147】
（実施例6）
第1の光起電力層として1層が微結晶系Si:Hのpin型光起電力素子、第2の光起電力層として1層が非晶質Si:Hのpin型光起電力素子、以下の中間層として酸化亜鉛を用いた積層型光起電力素子の作製条件を変えて3サンプル作製した。

【0148】
中間層以外は実施例1と同様の条件で作製した。中間層は以下の作製手順で作製した。

【0149】
中間層を形成するために市販の直流マグネトロンスパッタ装置（不図示）に設置し、圧力が10^{-3}Pa以下になるまで排気した。

【0150】
その後、アルゴンガスを30cm^3/min（normal）供給し、圧力を2×10^{-1}Paに保持した。引き続き、基板温度を150℃に加熱し、6inchφの酸化亜鉛のターゲットに直流電源を切り替えて100Wの直流電力を130分間印加し、約2000nmの酸化亜鉛層を形成した。引き続き、アルゴンガスを30cm^3/min（normal）供給し、圧力を2×10^{-1}Paに保持した。基板温度を150℃に維持し、6inchφの酸化インジウムターゲットに直流電源を切り替えて10Wの直流電力を所定の時間印加し、所定の膜厚の酸化インジウムを堆積した。

【0151】

その後、取り出して、所定の濃度の塩酸溶液に所定の時間浸してエッチングを行った。そして、イソプロピルアルコールを用いて超音波洗浄を行い、オーブンにて乾燥させた。

【0152】

マスクとなる酸化インジウムの膜厚を変えて、「実6A」、「実6B」「実6C」の3サンプルを得た。酸化インジウムの成膜条件とエッチング条件は表20にまとめて示す。

【0153】

【表20】

	堆積時間 (min)	膜厚 (nm)	塩酸濃度 (重量%)	エッチング時間 (s)
実6A	1.0	10	1.0	100
実6B	0.6	6	0.5	150
実6C	0.7	7	0.6	160

【0154】

（比較例6）

中間層の作製においてアルゴンガスを30cm³/min(normal)供給し、圧力を2×10⁻¹Paに保持した。引き続き、基板温度を200℃に加熱し、6inchφの酸化亜鉛のターゲットに電気接続を切り替えて100Wの直流電力を100分間印加し、約2000nmの酸化亜鉛膜を堆積した。このようにして中間層を作製した以外は実施例1と同様の手順により、光起電力素子を作製した。このサンプルを「比6」とした。

【0155】

中間層の凹凸の角度を実施例1と同様に測定した結果を表21に示す。ここで平均傾斜角はAFMで得られた表面形状から、面内の各点において隣り合う3点が作る平面の法線が基板の法線となす角度を傾斜角として、面内で平均したものである。

【0156】

平均膜厚はいずれも2.0μmであった。また、実6A、実6B、実6Cのサンプルは凸状の形状をしており、凸状の斜面をなす部分の面積は平坦部分の50％以下であった。比6のサンプルは、明らかな凸状の形状をしていなかった。実6A、実6B、実6Cのサンプルは最大の凹凸がスパッタで堆積した膜厚よりも厚くなっていることより、マスクの用途で堆積した酸化インジウムは除去されていることを確認した。

【0157】

【表21】

	光入射側の面の平均傾斜角(°)	その反対側の面の平均傾斜角(°)
比6	10.7	13.7
実6A	13.5	13.7
実6B	16.8	13.6
実6C	18.3	13.9

【0158】

次に、作製した光電変換素子の電流電圧特性を実施例1と同様に測定した。その結果を表22に示す。結果は比較例6との相対値で示す。

【0159】

【表22】

表22	Jsc	FF	Voc	Eff.	Rsh
実6A/比6	1.002	1.032	1.017	1.050	3.12×10^{3}
実6B/比6	1.011	1.034	1.018	1.064	4.29×10^{3}
実6C/比6	1.012	1.033	1.015	1.061	4.65×10^{3}

【0160】

実6Cと実6Bは比6よりも短絡光電流が増えているが、実6Aはほとんど増えていない。この結果より、光入射側の面の凹凸の平均傾斜角がその反対側の面の凹凸の平均傾斜角よりも大きいことことにより光電変換効率が向上していることがわかった。

【0161】

また、分光感度特性を実施例1と同様に測定し、第1の光起電力層の短絡光電流と第2の光起電力層の短絡光電流を求めた。

【0162】

実施例6の3種のサンプル関して、結果を比較例6に対する比率で表23に示す。

【0163】

【表23】

	第1の光起電力層	第2の光起電力層
実6A	1.001	0.996
実6B	1.011	1.016
実6C	1.012	1.019

【0164】

実6Cと実6Bは比6よりも第1の光起電力層の短絡光電流と第2の光起電力層の短絡光電流が増えているが、実6Aはほとんど増えていない。

【0165】

以上の結果より、光入射側の面の凹凸の平均傾斜角がその反対側の面の凹凸の平均傾斜角よりも大きいことことにより、光の散乱が増えて光起電力層での吸収が増え、短絡光電流の増加により光電変換効率が向上していることがわかった。

【0166】

【発明の効果】

以上説明したように、本発明においては、積層型光起電力素子において最適の中間層を設けることによって、短絡光電流が増え、かつ、光起電力層に発生した欠陥の影響を低減し、良好な開放電圧、曲線因子が得られる。よって、高い光電変換効率が得られる。また、製造に欠陥の影響が低減できるので製造する上で、コストが低減できる。

【図面の簡単な説明】

【図1】凸状の中間層の概念を示す模式図である。

【図2】同じ凹凸であるが平均傾斜角が違い場合の中間層の概念図である。

【図3】光起電力層に欠陥が存在する場合の漏れ電流の経路の模式図である。

【図4】本発明の積層型光起電力素子の一実施形態の断面構造を模式的に示す概略図である。

【図5】本発明の積層型光起電力素子の他の一実施形態の断面構造を模式的に示す概略図である。

【図6】中間層を備えていない以外は本発明の積層型光起電力素子同じ構成の積層型光起電力素子の断面構造を模式的に示す概略図である。

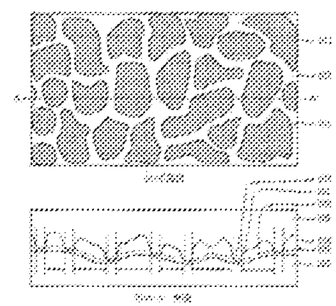
【図7】本発明の積層型光起電力素子の半導体層を形成するために好適な装置の一形態を示す模式図である。

【符号の説明】

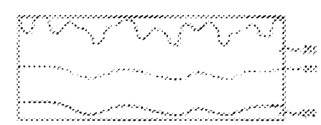
101 粒の境界
102 粒
103 粒の凹凸をなす部分
104 粒状の中間層
105 光起電力層
106 平均膜厚の10%のライン
201 中間層
202 光起電力層
203 平均膜厚の50%のライン
301 粒状の中間層
302 光起電力層
303 欠陥
304 粒の凹凸をなす部分
305 粒
306 漏れ電流
402 反射層
403 第2の光起電力層
404 中間層
405 第1の光起電力層素子
406 透明電極
501 基板
502 反射層
503 第2の光起電力層
504 中間層
505 第1の光起電力層
506 透明電極
601 基板
602 反射層
603 第2の光起電力層
604 第1の光起電力層素子
605 透明電極
701 ロードチャンバー
702 n層チャンバー
703 微結晶i層チャンバー
704 非晶質i層チャンバー
705 p層チャンバー
706 アンロード室
707、708、709、710、711 ゲートバルブ
712 微結晶i層基板加熱用ヒーター
713 微結晶i層プラズマCVD室
714 n層基板加熱用ヒーター
715 n層プラズマCVD室
716 非晶質i層基板加熱用ヒーター
717 i層プラズマCVD室
718 p層基板加熱用ヒーター
719 p層プラズマCVD室
720 ホルダー搬送レール

721 基板ホルダー

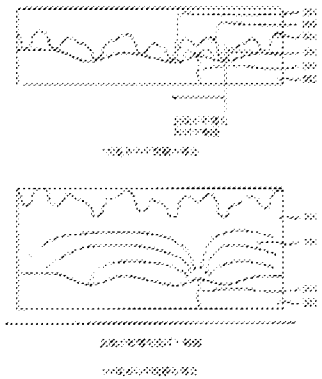
【図1】



【図2】

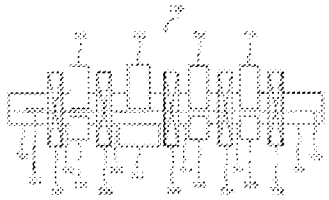


【図５】

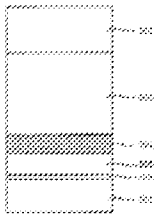


【図６】

【図７】



【図８】



【図９】

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2004-296652
(43)Date of publication of application : 21.10.2004

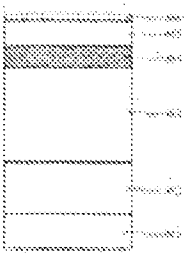
(51)Int.Cl. H01L 31/04

(21)Application number : 2003-085354
(22)Date of filing : 26.03.2003

(71)Applicant : CANON INC
(72)Inventor : TOKAWA MAKOTO
NAKAMURA TETSUO

(54) LAMINATED PHOTOVOLTAIC ELEMENT

(57)Abstract:
PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a laminated photovoltaic element which, in further detail, can efficiently collect the energy of an incident light and which has the high photoelectric conversion efficiency of an open voltage and a curvilinear factor with the small influence of a defect, related to the laminated photovoltaic element.
SOLUTION: The photovoltaic element includes a pn junction or a plurality of laminated photovoltaic layers each containing the pn junction. In this photovoltaic element, an island-like intermediate layer is formed at least on one semiconductor layer interface.



CLAIMS

[Claim(s)]
[Claim 1]
A photovoltaic cell which is a photovoltaic cell which carried out the plural laminates of the photoelectromotive-force layer including a PN junction or PIN junction, and is characterized by providing an intermediate layer of island shape in at least one semiconductor layer interface.
[Claim 2]
The lamination type photovoltaic cell according to claim 1, wherein thickness of a portion which makes the circumference of island shape substantially in an intermediate layer of the aforementioned island shape is less than 50% of average thickness.
[Claim 3]
The lamination type photovoltaic cell according to claim 2, wherein average thickness of a portion which makes the circumference of island shape substantially in an intermediate layer of the aforementioned island shape is less than 25% of all the average thickness.
[Claim 4]
The lamination type photovoltaic cell according to claim 2 substantially characterized by a mean area of orthographic projection of island shape of more than $5x10^{3}nm^{2}$ being below $5x10^{7}nm^{2}$ in an intermediate layer of the aforementioned island shape.
[Claim 5]
The lamination type photovoltaic cell according to claim 2, wherein the percentage that area of orthographic projection of island shape occupies to a whole surface product substantially in an intermediate layer of the aforementioned island shape is not less than 30% of 80% or less.
[Claim 6]
The lamination type photovoltaic cell according to claim 2, wherein a portion without an intermediate layer exists in an intermediate layer of the aforementioned island shape in a part of portion which makes the circumference of island shape substantially.
[Claim 7]
The lamination type photovoltaic cell according to claim 1 to 6, wherein average thickness of an intermediate layer of the aforementioned island shape is not less than 10 nm 2 micrometers or less.
[Claim 8]
The lamination type photovoltaic cell according to claim 1 to 7 characterized by an average tilt angle of unevenness of Men of the light incidence side being larger than an average tilt angle of unevenness of Men of the opposite hand in an intermediate layer of the aforementioned island shape.
[Claim 9]
The lamination type photovoltaic cell according to claim 1 to 8, wherein an intermediate layer of the aforementioned island shape consists of metallic oxides.
[Claim 10]
The lamination type photovoltaic cell according to claim 1 to 9 to which the aforementioned photoelectromotive-force layer is characterized by at least one copy consisting of non-single-crystal-silicon system semiconductors.

[Claim 11]
The lamination type photovoltaic cell according to claim 1 to 9, wherein the aforementioned photoelectromotive-force layer contains a layer consisting of an amorphous silicon system semiconductor.
[Claim 12]
The lamination type photovoltaic cell according to claim 1 to 9, wherein the aforementioned photoelectromotive-force layer contains a layer consisting of a microcrystal silicon system semiconductor.

[Translation done.]

DETAILED DESCRIPTION

[Detailed Description of the Invention]
[0001]
[Field of the Invention]
This invention is concerned with a lamination type photovoltaic cell with at least two or more photoelectromotive-force layers.
[0002]
[Description of the Prior Art]
photoelectromotive-force **** which a photovoltaic cell is equipment which transforms incident light energy into electrical energy, among those is characterized by a solar cell's changing sunlight into electrical energy, and changing the light of a large wavelength band efficiently -- certain ** Therefore, in order to attain high photoelectric conversion efficiency, it is necessary to absorb light without futility over the large whole wavelength zone. The lamination type photovoltaic cell which laminates the photovoltaic cell containing the photoactive layer of a different band gap as one of solving means is known. the element for which, as for this lamination type photovoltaic cell, the band gap used the large photoactive layer relatively at the light incidence side ---- or, Arrange the element which made thickness thin relatively and the light of short wavelength is made to absorb, the light of the long wavelength which penetrated the upside element is made to absorb by arranging the element to which the band gap used the small photoactive layer for the bottom of it relatively, or an element with thick thickness, and absorption use of the light is carried out efficiently in a large wavelength band.
[0003]
I hear that an important point needs to introduce into each element a light of a wavelength zone suitable for the photovoltaic cell which has a photoactive layer from which each band gap differs, and there is here. This has a Reason in the available wavelength band of incident light changing with band gaps of the semiconductor with which each photovoltaic cell is used for the photoactive layer. That is, the photon in which energy is lower than a band gap is not absorbed into a semiconductor, and cannot be used. The photon with bigger energy than a band gap, Since the potential energy of the electron which can be given when an electron is excited, although absorption is carried out will be restricted to the size of the band gap, the difference of bandgap energy and photon energy cannot be used. That is, it is important to enter only the light of a shorter wavelength region into the element by the side of the light incidence, and to enter only the light of a long wavelength field in the element under it in a lamination type photovoltaic cell.
[0004]
As one of the solving means of this, an intermediate layer is provided between photovoltaic cells, the method of using as a reflecting layer is known, and there is a method of providing the conductive layer which reflects the light of short wavelength between each element, and penetrates the light of long wavelength (see the patent documents 1 and the nonpatent literature 1.).
[0005]
[Patent documents 1]
JP,S63-77167,A

[Nonpatent literature 1]
YAMAMOTO, Kenji, a "thin-film-polycrystalline-silicon solar cell", applied physics, Japan Society of Applied Physics, common May, 14, the 71st volume, No. 5, p.524-527
[0006]
[Problem to be solved by the invention]
However, when the above reflecting layers were provided as an intermediate layer, there was a case where shunt resistance fell and open circuit voltage (following, Voc) and a curvilinear factor (following, FF) fell. In the case of the usual lamination type cell or a single cell, by defective closure (following, passivation) processing, shunt resistance increases, and FF is recovered, but when providing the above reflecting layers as an intermediate layer, shunt resistance seldom increases but recovery of FF is small.
[0007]
When there were many defects of the cell which is on the lower part especially, the tendency for Voc and FF to fall was suited.
[0008]
Such a phenomenon suited the tendency which appears notably, so that the intermediate layer's resistivity was so low that the intermediate layer's thickness became thick.
[0009]
It is thought that such a phenomenon happens when providing the above reflecting layers as an intermediate layer, and current flows into field inboard via an intermediate layer, it lets a defect pass and the leakage current flows. When producing a photoelectromotive-force layer, by a pinhole or foreign matter adhesion, such a defect is influence of dust etc., produce it, and in a pinhole. The current with which direct contact was carried out, or the intermediate layer and the lower electrode made the alloy from the foreign-matter-adhesion portion depending on the foreign matter, became low resistance, and flowed through the intermediate layer into the field will flow into a defect, and the generated current will be lost.
[0010]
Since it is difficult to make the photovoltaic cell which does not have a defect covering a large area in the case of a photovoltaic cell especially with a large area of a solar cell etc., it is important to reduce the influence by a defect.
[0011]
Although there is the method of closing a defect by the method that a defective part is filled up with resin etc., after laminating to the upper layer, it is difficult to close a lower layer defect.
[0012]
It is possible sufficiently to carry out whether an intermediate layer is made into high resistance as one of the methods for solving such problem. However, if an intermediate layer is made into high resistance, the series resistance between photoelectromotive-force layers will increase, and FF will fall conversely. Since there is a problem that the effect as a reflecting layer is not acquired enough when an intermediate layer is made thin, an intermediate layer's design becomes very difficult.
[0013]
Can cross to all the wavelength zones of incident light, and can perform energy collection efficiently, and current flows into field inboard via an intermediate layer, and this invention lets a defect pass, The fall of the shunt resistance which happens when the leakage current flows, and the fall of Voc and FF are controlled, and it is in providing a photovoltaic cell with high photoelectric conversion efficiency.
[0014]
[Means for solving problem]
This invention persons found out that the fall of shunt resistance and the fall of Voc and FF could be prevented by providing the intermediate layer of island shape, as a result of repeating research wholeheartedly, in order to solve an aforementioned problem. That is, the place made into the main point of this invention is the photovoltaic cell which carried out the plural laminates of the photoelectromotive-force layer including a PN junction or PIN junction, and the photovoltaic cell providing the intermediate layer of island shape in at least one semiconductor

layer interface is provided.
[0015]
Furthermore, this invention includes the following technical contents.
(1) The thinner one of the thickness of a portion which makes the circumference of island shape is preferred, and less than 50% of its average thickness is preferred.
(2) It is preferred that the average thickness of a portion which makes the circumference of island shape substantially is less than 25% of all the average thickness.
(3) the mean area of the orthographic projection of island shape of more than $5x10^{3}nm^{2}$ is below $5x10^{7}nm^{2}$ substantially --- it is desirable.
(4) As for the rate that the area of the orthographic projection of island shape occupies to a whole surface product still more nearly substantially, it is preferred that it is [not less than 30%] 80% or less.
(5) It is still more preferred that a portion without an intermediate layer exists in a part of portion which makes the circumference of island shape substantially.
(6) As for the average thickness of the intermediate layer of island shape, it is preferred that it is [not less than 10 nm] 2 micrometers or less.
(7) As for the average tilt angle of unevenness of Men of the light incidence side, in the intermediate layer of island shape, it is preferred that it is larger than the average tilt angle of unevenness of Men of the opposite hand.
(8) The photoelectromotive-force layer is preferred for this invention, when at least one copy consists of non-single-crystal-silicon system semiconductors.
(9) The photoelectromotive-force layer is preferred for this invention, when the layer consisting of an amorphous silicon system semiconductor is included.
(10) The photoelectromotive-force layer is preferred for this invention, when the layer consisting of a microcrystal silicon system semiconductor is included.
[0016]
[Mode for carrying out the invention]
Hereafter, although an embodiment is described to an example for the solar cell which has two layers of photoelectromotive-force layers as a lamination type photovoltaic cell of this invention, this invention is not restricted at all by these and the number of photoelectromotive-force layers can be chosen suitably.
[0017]
First, the concept of this invention is explained.
[0018]
Drawing 1 is a mimetic diagram showing the concept of the intermediate layer of island shape. (A) --- the top view on the surface of an intermediate layer, and (B) --- a top view (A) --- A-A --- ' --- it is the shown sectional view. The photoelectromotive-force layer 105 and the intermediate layer 104 of island shape are illustrated by the figure. Generally, the line which connected the point of 50% of thickness here to average thickness since there was no standard of a sea level in material surfaces, although what came out of the island above the water surface, and is isolated was called island is set as a border of an island, and the portion surrounded by this line is expressed as an island, and let that outside be a portion which makes the circumference of an island. In (A), the portion (portion of a slash) which the solid line expressed the boundary 101 of the island and was surrounded as the solid line is the island 102, and the other portion is the portion 103 which makes the circumference of an island. The dotted line expresses 50% of line 106 of average thickness in (B). The portion which the portion which crosses this dotted line forms the boundary 101 of an island, and is above this dotted line is the island 102 (the range of an arrow), and the portion which is downward is the portion 103 which makes the circumference of an island. Although drawing 2 is the same unevenness as a comparative example, it shows the example with thick average thickness. The photoelectromotive-force layer 202 and the intermediate layer 201 are illustrated by the figure. Similarly, 50% of line 203 of average thickness is denoted by the dotted line. This figure shows that there is no portion which crosses a dotted line and there is no portion used as an island.

[0019]
The mimetic diagram of the course of the leakage current in case a defect exists in a photoelectromotive-force layer is shown in drawing 3.
[0020]
(A) is a case where the intermediate layer 301 of the island shape of this invention is used, and the defects 303 are lack of the semiconductor layer by adhesion of a foreign matter etc., a crack, impurity mixing, etc., and it not only has lost the photovoltaic effect, but it becomes a course of the leakage current. The intermediate layer 301 has conductivity suitably, in order to take the photoelectromotive-force layer 302 and good contact, and the leakage current 306 flows also into field inboard. In this case, the portion 304 which makes the circumference of an island is thinner than the portion of the island 305, and, as for this portion, it becomes difficult to flow through the leakage current. Therefore, the range on which a defect has is restricted to the portion of the island 305. As a result, the fall of shunt resistance and the fall of Voc and FF are controlled.
[0021]
(B) is small compared with thickness, although it is a case where a flat intermediate layer is used substantially and unevenness is formed in the surface. In the case of such an intermediate layer, the leakage current 306 flows from a large area, it reaches far and wide, shunt resistance falls, and the influence of the defect 303 leads to the fall of Voc and FF. Although it is possible to make average thickness thin making the leakage current 306 hard to flow through in the case of such an intermediate layer, if average thickness becomes thin, the function as a reflecting layer will fall. Since surface unevenness will also become small relatively if thickness becomes thin, a scattering effect is also no longer acquired. Although it is possible to make another side and resistivity high, in order to take contact in a photoelectromotive-force layer, although based also on average thickness, resistivity cannot be made not much high. Therefore, an intermediate layer's design becomes very difficult.
[0022]
The effect as a reflecting layer is born by the difference in the refractive index in an intermediate layer's interface, and must take into consideration the multiple echo in both interfaces. Since there is interference of light, reflectance changes with wavelength, but generally, reflectance increases, so that average thickness is thick. If an intermediate layer's surface is unevenness, the scattering effect of light will show up, the light path length of a reflected light will be extended, and the increase in short circuit photoelectric current will be seen in an upper photoelectromotive-force matter layer. On the other hand, since the lights to penetrate are also scattered about, also in a lower photoelectromotive-force matter layer, the increase in short circuit photoelectric current is seen. Therefore, the effect as a reflecting layer is mainly controllable by an intermediate layer's average thickness. If unevenness of an island is furthermore chosen suitably, a scattering effect can also be expected, the light path length in the inside of a semiconductor layer will be extended, and the increase in short circuit photoelectric current will be seen in the cell of an intermediate layer's both sides.
[0023]
By the above operation, improvement in photoelectric conversion efficiency is found by making an intermediate layer into the intermediate layer of island shape by control of a fall of Voc by the increase in short circuit photoelectric current, and control of a fall of shunt resistance, and FF. Since it becomes difficult to flow through the leakage current the more the more the periphery of an island is thin, it is still more desirable if the average thickness of the portion which makes the circumference of island shape has turned into less than 25% of all the average thickness. If there is a portion without an intermediate layer, since the leakage current does not flow, it is more preferred that a portion without an intermediate layer exists in a part of portion which makes the circumference of island shape substantially.
[0024]
The wide range is affected by the influence of a defect and the effect made into the intermediate layer of island shape fades, so that the size of an island is large, since the range (range on which a defect has) into which the leakage current flows is restricted in general to the

range of an island. Since the covering nature of the semiconductor layer deposited upwards worsens and makes an upside photoelectromotive-force layer generate a new defect conversely when the area of an island is small, it leads to decline in photoelectric conversion efficiency. Therefore, the mean area of the orthographic projection of island shape has [more than $5x10^{3}nm^{2}$] a preferred range below $5x10^{7}nm^{2}$. More than $1x10^{4}nm^{2}$ is a range below $1x10^{7}nm^{2}$ more preferably, and more than $5x10^{4}nm^{2}$ is a range below $5x10^{6}nm^{2}$ the optimal.

[0025]

If the number of the area x islands of an island becomes fewer (i.e., if the peripheral part of the island increases), since the effect used as island shape fades, not less than 30% of the rate that the area of the orthographic projection of island shape occupies to a whole surface product is desirable. 80% or less is desirable at that in which the effect of the peripheral part of an island decreasing on the other hand if the aforementioned rate is large, and reducing the leakage current fades. Still more preferably, it is not less than 35% of 75% or less, and is not less than 40% of 70% or less the optimal.

[0026]

As for the average thickness of the intermediate layer of island shape, it is preferred that it is [not less than 10 nm] 2 micrometers or less. Since the effect as a reflecting layer is born by the difference in the refractive index in an intermediate layer's interface as stated in the top, an effect will not be acquired if not much thin. Therefore, not less than 10 nm is preferred. Since the short circuit photoelectric current of a lower cell falls in order that the absorption of thickness which exceeds 2 micrometers by an intermediate layer may increase, 2 micrometers or less are preferred. Still more preferably, it is not less than 50 nm 1.5 micrometers or less, and is not less than 100 nm 1 micrometer or less the optimal.

[0027]

As for the average tilt angle of unevenness of Men of the light incidence side, in the intermediate layer of island shape, it is preferred that it is larger than the average tilt angle of unevenness of Men of the opposite hand. With an average tilt angle here, the normal line direction of the curved surface f (X1, Y1, Z1) of a certain position (X1, Y1, Z1) averages the altitude of a substantial substrate, and the angle to make in each position within a field on the curved surface f of an intermediate layer's surface. The angle of inclination can observe AFM etc. easily using the measuring means which can observe the shape of surface type. Since the wavelength of light is targeting about several 100 nm, in measurement, the resolution of about several 10 nm is indispensable for resolution. on the other hand, although the image of an atomic structure level can be observed by progress of the latest technology, from a viewpoint generally called shape of surface type, such an observation means is unnecessary. What is necessary is just to choose the suitable resolution (several nanometers - 10 nm of numbers) which can observe solid surface form substantially.

[0028]

Here, if light enters into a sloping field, refraction resulting from the difference in a refractive index will cut. It is island shape, and if a concavo-convex average tilt angle is large, the angle which carries out optical refraction will become large, and an optical scattering effect will increase. By the way, the way refracted to an angle which is different from Men of the light incidence side in Men of the opposite hand since there is a multiple echo in two interfaces, Men and Men of an opposite hand of the membranous light incidence side, as a reflecting layer as stated also above, It is higher for a scattering effect to have an average tilt angle from which both sides differ, since a scattering effect becomes high.

[0029]

When the spectrum of sunlight is considered, the wavelength ranges which can be used effectively are 300 nm - near 1200 nm in general. It is preferred that short wavelength light is absorbed in the cell of an intermediate layer's upper part, and the light of a long wave penetrates effectively as an intermediate layer, and it is desirable for the transmissivity of 800 nm which is a rule of thumb of long wavelength to be not less than 50 more%. It is not less than 70% still more preferably. It is not less than 80% the optimal.

[0030]
Although a metaled ultra-thin film can also be used as an intermediate layer for example, long wavelength light is penetrated and a metallic oxide is preferred for the intermediate layer of the aforementioned island shape as what is moderate resistivity.
[0031]
A photoelectromotive-force layer is preferred for this invention, when at least one copy consists of non-single-crystal-silicon system semiconductors. In the silicon system non single crystal semiconductor, bandgap energy has shifted from the bandgap energy (near 1.4 eV) which can absorb light most efficiently, and it is suitable to apply the intermediate layer of the island shape of this invention using a lamination type photovoltaic cell.
[0032]
The photoelectromotive-force layer is preferred for this invention, when the layer consisting of an amorphous silicon system semiconductor is included. An amorphous silicon system semiconductor has bandgap energy as large as 1.7 eV, and is good to use an amorphous silicon system semiconductor for the light incidence side.
[0033]
The photoelectromotive-force layer is preferred for this invention, when the layer consisting of a microcrystal silicon system semiconductor is included. Its bandgap energy is as small as 1.1 eV, and since the microcrystal silicon system semiconductor can also expect the optical confinement effect, it is good to use a microcrystal silicon system semiconductor for a photoelectromotive-force layer different [light incidence side].
[0034]
Next, the composition and each component of this invention are explained in detail.
[0035]
Drawing 4 is a schematic view showing the section structure of the lamination type photovoltaic cell which is an embodiment of this invention. The light reflection layer 402, the 2nd photoelectromotive-force layer 403, the intermediate layer 404 of island shape, the 1st photoelectromotive-force layer 405, and the transparent electrode 406 are laminated in order on the metaled conductive substrate 401. The 1st photoelectromotive-force layer 403 comprises a semiconductor with a larger band gap than the semiconductor of the 2nd photoelectromotive-force layer, or the semiconductor which constitutes the photoactive part of the 1st photoelectromotive-force layer 405 and the 2nd photoelectromotive-force layer 403. The photoactive part is constituted thinly, and it is designed so that the light of a long wavelength region may be absorbed in the 2nd photoelectromotive-force layer 403 in a short wavelength region by the 1st photoelectromotive-force layer 405. The intermediate layer 404 of island shape reflects a part of light, and has the effect of making the light absorption amount of the 1st photoelectromotive-force layer 405 increasing.
[0036]
Drawing 5 is a schematic view showing the section structure of the lamination type photovoltaic cell which are other embodiments of this invention. The transparent electrode 506, the 1st photoelectromotive-force layer 505, the intermediate layer 504 of island shape, the 2nd photoelectromotive-force layer 503, and the conductive light reflection layer 502 are laminated in order on the substrate 501 of translucency electric insulating plates, such as glass. In this case, light incidence is performed from the substrate 501 side which is a translucency insulating substrate.
[0037]
Drawing 6 is a schematic view showing the section structure of the lamination type photovoltaic cell of the same composition as the lamination type photovoltaic cell of this invention shown in drawing 4 except there being no intermediate layer. The light reflection layer 602, the 2nd photoelectromotive-force layer 603, the 1st photoelectromotive-force layer 604, and the transparent electrode 605 are laminated in order on the metaled conductive substrate 601.
(Substrate)
Any of a conductive material and an insulating material may be sufficient, and the material which constitutes the substrate used for the lamination type photovoltaic cell of this invention is not

asked about the kind. As a conductive material, metal, such as a plating steel plate, NiCr, stainless steel, aluminum, Cr, Mo, Au, Nb, Ta, V, Ti, Pt, Pb, and Sn, or these alloys are mentioned, for example. As an insulating material, synthetic resins, such as polyester, polyethylene, polycarbonate, cellulose acetate, polypropylene, polyvinyl chloride, a polyvinylidene chloride, polystyrene, and polyamide, or glass, Ceramics Sub-Division, paper, etc. are mentioned. Especially as a metallic base, glass, Ceramics Sub-Division, and polyimide are suitably used as stainless steel and an insulating substrate. When carrying out light incidence from the substrate side, a translucency insulating substrate is used, and especially glass is used suitably.

[0038]

The surface disposition of a substrate may be the texture-ized form used as a smooth side or the rugged surface whose height of thread is a maximum of 0.1-1.0 micrometer. For example, carrying out the etching process of the surface, using an acidic solution as one method of texture-izing the surface of the substrate by stainless steel is mentioned.

[0039]

Although the thickness of a substrate determines suitably that each layer can be laminated to predetermined and it can form a photovoltaic cell in predetermined, when the pliability as a photovoltaic cell is required, the function as a base material should just make it as thin as possible in the range fully demonstrated. However, thickness shall usually be not less than 10 micrometers from [from the manufacture top of a substrate, and handling Kami's field] the field of a mechanical strength.

[0040]

(Reflecting layer)

The deposited film of metal with high reflectance, for example, metal, such as Ag, aluminum, and Cu, and these alloys is used for the reflecting layer used for the lamination type photovoltaic cell of this invention by near-infrared rays from visible light. It is preferred to deposit by methods, such as a vacuum deposition method, sputtering process, etc. and an electrolytic deposition method from solution. The thickness of this reflecting layer is mentioned as thickness for which 10 to 5000 nm was suitable. In order to carry out scattered reflection, it is preferred that the surface is unevenness. In order to increase light volume reflected in a reflecting layer, it is desirable to have a reflective increase layer.

[0041]

ZnO, SnO_2, In_2O_3, ITO, TiO_2, CdO, Cd_2SnO_4, Bi_2O_3, MoO_3, Na_xWO_3, etc. are mentioned to the component of a reflective increase layer. It is preferred for a reflective increase layer to use such materials and to form by methods, such as a vacuum deposition method, sputtering process, an electrolytic deposition method, a CVD method, a spray method, the spin turning-on method, and the DINNGU method. Although the optimal thickness changes with refractive indices in which the material of construction has this reflective increase layer thickness peculiar, 50 nm - 10 micrometers are preferably mentioned as a range of thickness. In order to scatter light, it is preferred that the surface of a reflective increase layer is unevenness. For example, the unevenness based on the grain boundary is generated by deposition conditions in sputtering process.

[0042]

(Photoelectromotive-force layer)

As a semiconductor used for the lamination type photovoltaic cell of this invention, the single crystal of group IV, III-V fellows, II-VI group, and I-III-VI_2 fellows, polycrystal, micro crystallite, and an amorphous substance are used. As group IV, as C, Si, germanium and these alloys, and III-V fellows, AlAs, As AlSb, GaN, GaP, GaAs, GaSb, InP, InAs, and an II-VI group, $CuInSe_2$ etc. are mentioned as ZnSe, ZnS, ZnTe, CdS, CdSe, CdTe, Cu_2S, and I-III-VI_2 fellows. Especially a silicon system semiconductor is used suitably. As for a form, a single crystal, polycrystal, micro crystallite, and an amorphous substance are used suitably.

[0043]

The photoelectromotive-force layer used for the lamination type photovoltaic cell of this

invention includes pn junction and a pin junction, laminates at least 2 or more ****s of photoelectromotive-force layers, and is constituted. Although constituting using the semiconductor with which materials differ can also constitute each photoelectromotive-force layer from same material, Since the light of short wavelength is easy to be absorbed, the composition which the photoelectromotive-force layer using the material which is easier to absorb short wavelength arranges, and the photoelectromotive-force layer using the material which is easier to absorb long wavelength after that arranges is suitably used for the light incidence side.

[0044]

(Intermediate layer)

For the intermediate layer used for the lamination type photovoltaic cell of this invention, a metaled thin film and metallic oxide are used. As a metaled thin film, although the deposited film of metal, such as Ag, aluminum, and Cu, or these alloys is used, since there is absorption, a very thin thin film is used. As a metallic oxide, ZnO, SnO_2, In_2O_3, ITO, TiO_2, CdO, Cd_2SnO_4, Bi_2O_3, MoO_3, Na_xWO_3, etc. are mentioned. Indium oxide, the tin oxide, indium tin oxide, and a zinc oxide are used especially suitably.

[0045]

As a metallic oxide, as for an intermediate layer's refractive index, in order to raise reflectance, it is desirable that it is lower than the refractive index of the portion which touches the intermediate layer of a photoelectromotive-force layer.

[0046]

Although it is a formation method of the intermediate layer of island shape, etching is mentioned, for example. First, it is preferred to form an intermediate layer by methods, such as a vacuum deposition method, sputtering process, an electrolytic deposition method, a CVD method, a spray method, the spin turning-on method, and the DINNGU method. The substance to which conductivity is changed may be then added.

[0047]

Then, it can form in island shape by wet etching or dry etching using the etch rate of the grain boundary being large. At this time, hydrogen halide, the gaseous mixture of methane and inactive gas, etc. can be used as dry etching. In wet etching, acid, such as acetic acid, chloride, and nitric acid, can be used. In a described method, since control is difficult, it can also etch by an etch rate's providing a late ultra-thin thin film on an intermediate layer, and making this a mask.

[0048]

It is obtained also by making it condense by heat-treatment after formation by methods, such as a vacuum deposition method, sputtering process, an electrolytic deposition method, a CVD method, a spray method, the spin turning-on method, and the DINNGU method.

[0049]

(Transparent electrode)

The transparent electrode used for the lamination type photovoltaic cell of this invention Indium oxide, Tin oxide, indium tin oxide, a zinc oxide, etc. are mentioned, and it can form by sputtering process, a vacuum deposition method, chemical vapor deposition, the ion plating method, the ion beam method, an ion beam sputtering method, etc. The electric depositing method and dip coating out of the solution consisting of a nitric acid group, an acetic acid group, an ammonia group, etc. and metal ion are also producible. As for the thickness of a transparent electrode, it is preferred to form in the thickness which fulfills the conditions as an antireflection film.

[0050]

[Working example]

Although the suitable working example of this invention is described in detail below based on an accompanying drawing, this invention is not limited to these working examples.

[0051]

(Working example 1)

i layer produced the lamination type photovoltaic cell for which i layer used the zinc oxide layer as an intermediate layer of the pin type photovoltaic cell of intrinsic micro crystallite Si, and

island shape as 1st photoelectromotive-force layer as the pin type photovoltaic cell of intrinsic amorphous Si:H, and 2nd photoelectromotive-force layer.
[0052]
In the substrate 401, it exhausted until it used the flat stainless steel (SUS430) generally called BA finishing, it installed in commercial direct-current magnetron sputtering equipment (un-illustrating) and the pressure became below 10^{-3}Pa in 45 mm x 45 mm of every direction, and 0.15-mm-thick form.
[0053]
Then, 30-cm^3 / min (normal) supply of the argon gas were carried out, and the pressure was held to $2x10^{-1}$Pa. The substrate was not heated, but impressed the direct current power of 120W to the aluminum target of 6 inchphi, and deposited the metal layer of 70-nm aluminum in 90 seconds. Then, substrate temperature was heated at 200 **, electrical connection was changed to the target of the zinc oxide of 6 inchphi, the direct current power of 500W was impressed for 30 minutes, and the reflective increase layer of about 3000-nm zinc oxide was deposited.
[0054]
Drawing 7 is a mimetic diagram showing one form of suitable equipment, in order to produce the semiconductor layer of the lamination type photovoltaic cell of this invention. The system for forming deposit film shown in drawing 7, It mainly comprises the load chamber 701, the microcrystal silicon I type layer chamber 703, the amorphous silicon I type layer RF chamber 704, the n type layer RF chamber 702 and the p type layer RF chamber 705, and the unloading chamber 706. Between each chamber, it dissociates so that each material gas may not be mixed with the gate valves 707, 708, 709, 710, and 711.
[0055]
The microcrystal silicon I type layer chamber 703 comprises the heater 712 and the plasma-CVD room 713 for substrate heating. The RF chamber 702 the deposition room 715 the heater 714 for n type layer deposition, and for n type layer deposition, The RF chamber 704 has the deposition room 719 of the for the heater 718 for p type layer deposition, and for p type layer deposition in the RF chamber 705 for the deposition room 717 the heater 716 for I type layer deposition, and for I type layer deposition. A substrate is attached to the substrate holder 621 and moves with the roller which drives the rail 720 top from the outside. Micro crystallite is formed at the plasma-CVD room 713. As for micro crystallite, a microwave plasma CVD method or VHF plasma CVD method is used.
[0056]
Such a system for forming deposit film was used, and the semiconductor layer was deposited on the basis of the predetermined film formation condition in each layer as shown in Table 1.
[0057]
[Table 1]

		成膜ガス (cm^3/min(normal))				電力密度 (W/cm^3)		圧力 (Pa)	基板温度 (℃)	膜厚 (nm)
		SiH_4	H_2	PH^3 (2%H希釈)	BF^3 (2%H希釈)	RF	VHF			
第1の光起電力層	n1	2	48	0.5		0.04		150	225	10
	i1	2	48			0.04		150	210	500
	P1	0.025	35		1	1.2		270	165	5
第2の光起電力層	n2	2	48	0.5		0.04		180	225	20
	i2	25	750				0.2	40	250	2000
	P2	0.025	35		1	1.2		270	165	5

[0058]
First, according to Table 1, the 2nd photoelectromotive-force layer was deposited in the following procedures on the substrate 401 which deposited the reflecting layer 402. The substrate 401 is set to the substrate holder 721, and it sets on the rail 720 of the load chamber 701. And the inside of the load chamber 701 is exhausted to the degree of vacuum of hundreds of or less mPa.
[0059]
Next, the gate valve 707 is opened and the substrate holder 721 is moved to the n type layer deposition room 715 of the chamber 702. Where each gate valve 707, 708, 709, 710, and 711 is closed, a n type layer is deposited on predetermined thickness with predetermined material gas. After fully exhausting, the gate valve 708 is opened, the substrate holder 721 is moved to the deposition chamber 703, and the gate valve 708 is closed.
[0060]
A substrate is heated to predetermined substrate temperature with the heater 712, initial-complement introduction of the predetermined material gas is carried out, it is made a predetermined degree of vacuum, predetermined microwave energy or VHF energy is introduced to the deposition room 713, plasma is generated, and a microcrystal silicon I type layer is deposited on a substrate at predetermined thickness. The chamber 703 is fully exhausted, the gate valves 709 and 710 are opened, and the substrate holder 721 is moved to the chamber 705 from the chamber 703.
[0061]
After moving the substrate holder 721 to the p type layer deposition room 719 of the chamber 705, a substrate is heated to a desired temperature with the heater 718. Only a predetermined flow supplies the material gas for p type layer deposition to the deposition room 719, RF energy is introduced into the deposition room 719, maintaining to a predetermined degree of vacuum, and a p type layer is deposited on desired thickness.
[0062]
After fully exhausting the deposition room 719 like the above, the gate valve 711 is opened and the substrate holder 721 which set the substrate 401 which the semiconductor layer deposited is moved to the unloading chamber 706.
[0063]
All gate valves are closed, nitrogen gas is enclosed into the unloading chamber 706, and

substrate temperature is cooled. Then, the extraction valve of the unloading chamber 706 is opened and the substrate holder 721 is taken out.

[0064]

Next, it exhausted until it installed in commercial direct-current magnetron sputtering equipment (un-illustrating) and the pressure became below 10^{-3}Pa, in order to remove the substrate 401 produced from the substrate holder 721 to the 2nd photoelectromotive-force layer and to form an intermediate layer.

[0065]

Then, 30-cm^3 / min (normal) supply of the argon gas were carried out, and the pressure was held to $2x10^{-1}$Pa. Then, substrate temperature was heated at 200 **, electrical connection was changed to the target of the zinc oxide of 6 inchphi, the direct current power of 100W was impressed for 25 minutes, and about 500-nm zinc oxide layer was deposited. Then, 30-cm^3 / min (normal) supply of ARUGONGA r SU were carried out, and the pressure was held to $2x10^{-1}$Pa. Substrate temperature was heated at 200 **, electrical connection was changed to the zinc oxide target which contains chromium of 6 inchphi 5weight %, the direct current power of 50W was impressed for 1 minute, and the zinc oxide layer by which about 10-nm chromium was added was deposited. Then, it took out and etched into 10weight % of the acetic acid solution by dipping for 40 seconds. And it cleaned ultrasonically using isopropyl alcohol and was made to dry in oven.

[0066]

Next, it produced so that a pin type amorphous Si:H photovoltaic cell might be again described below as 1st photoelectromotive-force layer on the substrate 401 which the above-mentioned intermediate layer deposited using the system for forming deposit film 700.

[0067]

A n type layer is deposited on predetermined thickness on condition of predetermined like the above. After fully exhausting, the gate valves 708 and 709 were opened, the substrate holder 721 was moved to the deposition chamber 704, and the gate valves 708 and 709 were closed.

[0068]

A substrate is heated to predetermined substrate temperature with the heater 716, initial-complement introduction of the predetermined material gas is carried out, it is made a predetermined degree of vacuum, predetermined RF energy is introduced to the deposition room 717, plasma is generated, and an amorphous Si:H I type layer is deposited on a substrate at predetermined thickness. The chamber 704 was fully exhausted, the gate valve 710 was opened, and the substrate holder 721 was moved to the chamber 705 from the chamber 704.

[0069]

The p type layer was deposited on predetermined thickness on condition of predetermined like the above.

[0070]

After fully exhausting the deposition room 719 like the above, the gate valve 711 was opened and the substrate holder 721 which set the substrate 401 which the semiconductor layer deposited was moved to the unloading chamber 706.

[0071]

The substrate holder 721 was taken out from the inside of the unloading chamber 706 like the above.

[0072]

Next, attach a substrate to the surface of the anode of DC magnetron sputtering equipment, and the circumference of a sample is covered with the mask of stainless steel. Sputtering of the indium tin oxide was carried out to the field of 40 mm x 40 mm of center sections as a transparent electrode using the target which consists of 10weight % of tin oxide, and 90weight % of indium oxide.

[0073]

Deposition conditions as the substrate temperature of 170 **, and inactive gas Flow ^{3} of 50

cm /, min of argon (normal), It deposited so that thickness might be set to 70 nm in about 100 seconds by 0.5 cm of oxygen gas ^{3} / min (normal), pressure 300mPa of the deposition interior of a room, and amount of power supplies 0.2 W/cm^2 per unit area of a target. Membranous thickness was made into predetermined thickness by carrying out measuring of the relation with assembly time, and forming it on the same conditions, beforehand. In this way, the produced sample was used as "the fruit 1."

[0074]

(Comparative example 1)

In an intermediate layer's production, 30-cm^3 / min (normal) supply of the argon gas were carried out, and the pressure was held to 2x10^{-1}Pa. Then, substrate temperature was heated at 200 **, electrical connection was changed to the target of the zinc oxide of 6 inchphi, the direct current power of 100W was impressed for 15 minutes, and about 300-nm zinc oxide layer was deposited. Thus, by the same procedure as the working example 1, the photovoltaic cell was produced except having produced the intermediate layer. In this way, the produced sample was made into "the ratio 1."

[0075]

First, the working example 1 and the comparative example 1 estimated the intermediate layer's thickness distribution using the sample for intermediate-layer surface observation which even the intermediate layer produced. AFM (Nanopics 1000 by atomic force microscope Seiko Instruments) was used for surface type-like observation. Average thickness observed and asked for the section by TEM (product JEMmade from transmission electron microscope JEOL-4000EX). The procedure was calculated from deciding an intermediate-layer portion, asking for an intermediate layer's thickness from a cross section image, and averaging it by the light and darkness of an image, from the observed cross section image, in a range of observations. Evaluation of thickness distribution observes the AFM image before following an intermediate layer first using the sample for surface observation, and observes the intermediate-layer surface of the same place as origin for marking by AFM. Then, some cross section parts of this range are observed by TEM, and it asks for the thickness of this portion. From this result and two AFM images, it calculated and surface thickness distribution was searched for. The range of observations was performed by 20 micrometer**, and resolution was performed by 512x512 points. 20 measurement was observed at random and it checked that the almost same result was obtained in a field.

[0076]

The thickness of the portion which the intermediate layer is making the form of island shape and into which he makes the circumference of island shape in working example 1 was less than 50% of average thickness. It checked that the zinc oxide layer which contains chromium deposited for the use of the mask from the greatest thickness being thinner than the thickness deposited in the sputtering was removed. Furthermore, average thickness was 300 nm.

[0077]

It received and not the island shape of what has unevenness to an intermediate layer in the comparative example 1 but less than 50% of portion of average thickness could not be found. Average thickness was 300 nm.

[0078]

In this way, YSS-150 by Yamashita electrical incorporated company was used about a total of ten samples produced by the working example 1 and the comparative example 1, and the spectrum of AM1.5, and where light irradiation is carried out by intensity 100 mW/cm^2, the current potential characteristic was measured. Short circuit current density [Jsc (mA/cm^2)], open circuit voltage [Voc(V)], a music sex factor [FF], and photoelectric conversion efficiency [eta (%)] were searched for from the measured current potential characteristic.

[0079]

The volt ampere characteristic in the dark condition of a sample was measured, and it asked for shunt resistance [Rsh (Komegacm^2)] from inclination to near the starting point.

[0080]
What summarized the ratio (real 1 / ratio 1) of the working example [as opposed to a comparative example for such weighted solidity] is shown in Table 2.
[0081]
[Table 2]

	Jsc	FF	Voc	Eff.	Rsh
実1/比1	1.001	1.032	1.017	1.061	5.12×10^{2}

[0082]
Compared with the ratio 1, both Jsc FF Voc and Rsh have improved and the fruit 1 showed high photoelectric conversion efficiency.
[0083]
The reliability trial was done as follows. The sample was supplied to the high-humidity/temperature tub and it held to +85 ** and 85% of relative humidity. During this examination, impressing the reverse bias 0.85V to the sample was continued for 20 hours. Then, with extraction and nature, after carrying out dry cooling enough, the volt ampere characteristic was measured. Each characteristic is a relative value over an initial value, and is shown in Table 3.
[0084]
[Table 3]

	Jsc	FF	Voc	Eff.	Rsh
実1	1.001	0.996	1.003	1.000	0.997
比1	0.997	0.986	0.994	0.977	0.321

[0085]
As for the fall of shunt resistance, the fruit 1 was hardly seen by a reliability trial. On the other hand, in the ratio 1, shunt resistance fell rather than the first stage, Voc and FF mainly fell, and decline in photoelectric conversion efficiency was seen.
[0086]
Even if the defect occurred in the photovoltaic cell with the intermediate layer of the island shape of this invention from the above thing, the influence of a defect did not attain to field inboard, but it turned out that initial photoelectric conversion efficiency is good and reliable.
[0087]
(Working example 2)
As 1st photoelectromotive-force layer, as the pin type photoelectromotive-force layer of intrinsic amorphous Si:H, and 2nd photoelectromotive-force layer, i layer changed the manufacturing conditions of the lamination type photovoltaic cell for which i layer used the zinc oxide layer as the pin type photoelectromotive-force layer of intrinsic micro crystallite Si, and an intermediate layer of island shape, and produced four samples.
[0088]
Produce on the same conditions as the working example 1 except an intermediate layer, and an intermediate layer's manufacturing conditions each an intermediate layer's average thickness 300 nm in order to arrange, The sample from which the average thickness of a portion which makes the circumference of an island differs was obtained by adjusting the assembly time of a zinc oxide layer, and adjusting the thickness before etching, and adjusting the concentration and

etching time of an acetic acid solution. The sample obtained in this way was made into "real 2A", "real 2B", "real 2C", and "real 2D."

[0089]

The deposition conditions and the etching condition of a zinc oxide layer are summarized in Table 4, and are shown.

[0090]

[Table 4]

	堆積時間 (min)	膜厚 (nm)	酢酸濃度 (重量%)	エッチング時間 (s)
実2A	25	500	10	40
実2B	27	540	8	60
実2C	30	600	5	90
実2D	32	640	5	110

[0091]

The result of having estimated the intermediate layer's thickness distribution as the working example 1 similarly is shown in Table 5. Here, with the average film parameter of the periphery of an island, the average thickness of a portion which makes the circumference of an island is broken by all the average thickness.

[0092]

[Table 5]

	島の周辺部の平均膜厚比(%) [島の周辺部の平均膜厚/全平均膜厚]
実2A	35
実2B	24
実2C	16
実2D	16

[0093]

The thickness of the portion which the intermediate layer is making the form of island shape and into which any sample makes the circumference of island shape was less than 50% of average thickness. The average thickness of any sample was about 300 nm. Any sample checked that the zinc oxide layer which contains chromium deposited for the use of the mask from the greatest thickness being thinner than the thickness deposited in the sputtering was removed. Although the intermediate layer had covered real 2A, real 2B, and real 2C over the whole surface, a part of real 2D had a portion without an intermediate layer.

[0094]

Next, the current potential characteristic of the produced optoelectric transducer was measured like the working example 1. The result is shown in Table 6. A relative value with the comparative example 1 shows a result.

[0095]

[Table 6]

	Jsc	FF	Voc	Eff.	Rsh
実2A/比1	1.011	1.032	1.017	1.061	5.12×10^{2}
実2B/比1	1.012	1.039	1.020	1.072	7.25×10^{2}
実2C/比1	1.009	1.041	1.021	1.072	9.89×10^{2}
実2D/比1	1.011	1.045	1.025	7.083	1.35×10^{2}

[0096]
The reliability trial was done like the working example 1. Each characteristic is a relative value over an initial value, and is shown in Table 7.
[0097]
[Table 7]

	Jsc	FF	Voc	Eff.	Rsh
実2A	1.001	0.996	1.003	1.000	0.997
実2B	1.000	0.997	1.003	1.000	0.998
実2C	1.000	0.995	1.005	1.000	0.998
実2D	1.000	0.999	1.002	1.001	0.998
比1	0.997	0.986	0.994	0.977	0.321

[0098]
As for no real 2A, B, C, and D, the fall of shunt resistance was almost seen by the reliability trial, but photoelectric conversion efficiency was maintaining the early value.
[0099]
From the above result, rather than the working example 2A, shunt resistance has improved more and Voc and FF acted as Kougami of working-example 2B, 2C, and the 2D more. Therefore, when the average thickness of the periphery of an island was less than 25% of all the average thickness, higher photoelectric conversion efficiency was able to be acquired. From shunt resistance having improved and Voc and FF having improved further, rather than real 2C, real 2D was able to acquire still higher photoelectric conversion efficiency, when a portion without an intermediate layer existed in a part of portion which makes the circumference of island shape.
[0100]
(Working example 3)
As 1st photoelectromotive-force layer, as the pin type photoelectromotive-force layer of intrinsic amorphous Si:H, and 2nd photoelectromotive-force layer, i layer changed the manufacturing conditions of the lamination type photovoltaic cell for which i layer used the zinc oxide layer as the pin type photoelectromotive-force layer of intrinsic micro crystallite Si, and an intermediate layer of island shape, and produced six samples.
[0101]
Producing on the same conditions as the working example 1 except the intermediate layer, the intermediate layer's manufacturing conditions obtained the sample from which the mean area of an island differs by changing the assembly time and deposition temperatures of a zinc oxide layer

by which chromium used as a mask was added. The sample obtained in this way was set to "real 3A", "real 3B", "real 3C", "real 3D", "real 3E", and "real 3F."

[0102]

The deposition conditions of the zinc oxide layer by which chromium was added are collectively shown in Table 8.

[0103]

[Table 8]

	堆積時間 (min)	膜厚 (nm)	堆積温度 (℃)
実3A	1.0	10	200
実3B	0.6	6	250
実3C	0.7	7	250
実3D	1.4	14	150
実3E	1.7	17	100
実3F	1.8	18	50

[0104]

The result of having estimated the intermediate layer's thickness distribution as the working example 1 similarly is shown in Table 9. The mean area of an island divides the area aggregate of the orthographic projection of an island by the number of islands here. The mean area was determined by calculating the area of the portion of an island and **(ing) with the number of an island from the acquired thickness distribution.

[0105]

[Table 9]

	島の平均面積
実3A	150000nm^2
実3B	4100nm^2
実3C	5000nm^2
実3D	4.6μm^2
実3E	50μm^2
実3F	71μm^2

[0106]

The thickness of the portion which the intermediate layer is making the form of island shape and into which any sample makes the circumference of island shape was less than 50% of average thickness. The average thickness of any sample was about 300 nm. Any sample checked that the zinc oxide layer which contains chromium deposited for the use of the mask from the greatest thickness being thinner than the thickness deposited in the sputtering was removed.

[0107]

Next, the current potential characteristic of the produced optoelectric transducer was measured like the working example 1. The result is shown in Table 10. A relative value with the comparative example 1 shows a result.

[0108]

[Table 10]

	Jsc	FF	Voc	Eff.	Rsh
実3A/比1	1.011	1.032	1.017	1.061	5.12×10^{2}
実3B/比1	1.013	1.011	1.005	1.029	2.29×10^{1}
実3C/比1	1.012	1.027	1.015	1.055	2.55×10^{2}
実3D/比1	1.008	1.028	1.016	1.053	2.43×10^{2}
実3E/比1	1.010	1.025	1.014	1.050	9.76×10^{1}
実3F/比1	1.009	1.015	1.003	1.027	9.89×10^{0}

[0109]

Photoelectric conversion efficiency cut real 3B and real 3F low a little rather than real 3A, real 3C, real 3D, and real 3E. The reliability trial was done like the working example 1. Each characteristic is a relative value over an initial value, and is shown in Table 11.

[0110]

[Table 11]

	Jsc	FF	Voc	Eff.	Rsh
実3A	1.001	0.996	1.003	1.000	0.997
実3B	1.000	0.996	0.997	0.993	0.818
実3C	1.001	0.998	0.999	0.998	0.987
実3D	1.000	0.997	1.002	0.999	0.988
実3E	1.000	0.995	1.004	0.999	0.998
実3F	0.998	0.989	0.996	0.983	0.673
比1	0.997	0.986	0.994	0.977	0.321

[0111]

Some fall was seen although real 3A, real 3B, real 3C, real 3D, and real 3E hardly fell, and real 3F has improved rather than the ratio 1.

[0112]

The result showed above that below 50-micrometer^2 had a more preferred mean area of the orthographic projection of an island above 5000-nm^2 in the intermediate layer of island shape.

[0113]

(Working example 4)

As 1st photoelectromotive-force layer, as the pin type photoelectromotive-force layer of intrinsic amorphous Si:H, and 2nd photoelectromotive-force layer, i layer changed the

manufacturing conditions of the lamination type photovoltaic cell for which i layer used the zinc oxide layer as the pin type photoelectromotive-force layer of intrinsic micro crystallite Si, and an intermediate layer of island shape, and produced five samples.

[0114]

Except the intermediate layer, it produced on the same conditions as the working example 1, and the intermediate layer produced in the following production procedures.

[0115]

300 nm in order to arrange, the intermediate layer's manufacturing conditions made assembly time of the zinc oxide layer 25 minutes, and deposited each the intermediate layer's average thickness on 500 nm. [as well as the working example 1] Then, 30-cm^3 / min (normal) supply of the argon gas were carried out, and the pressure was held to $2x10^{-1}$Pa. Substrate temperature was made into the room temperature, electrical connection was changed to the silver target, the direct current power of 50W was impressed for 40 seconds, and the 20-nm silver of 6 inchphi was deposited. Then, the metal thin film was made to condense by heating to a predetermined temperature. Then, it took out and etched into 10weight % of the acetic acid solution by dipping predetermined time. And it cleaned ultrasonically using isopropyl alcohol and was made to dry in oven.

[0116]

The sample obtained in this way was set to "real 4A", "real 4B", "real 4C", "real 4D", and "real 4E."

[0117]

Heat-treatment of a silver film and the conditions of etching are summarized in Table 12, and are shown.

[0118]

[Table 12]

	加熱温度 (℃)	加熱時間 (min)	エッチング時間 (s)
実4A	260	7	30
実4B	220	10	35
実4C	180	20	55
実4D	120	20	70
実4E	100	20	70

[0119]

The result of having estimated the intermediate layer's thickness distribution as the working example 1 similarly is shown in Table 13. Here, with the rate that the area of the orthographic projection of island shape occupies to a whole surface product, the area of the orthographic projection of island shape is broken by a whole surface product.

[0120]

[Table 13]

	島状の正射投影の面積が全面積に占める割合(%)
実4A	24
実4B	30
実4C	56
実4D	80
実4E	86

[0121]
The thickness of the portion which the intermediate layer is making the form of island shape and into which any sample makes the circumference of island shape was less than 50% of average thickness. The average thickness of any sample was about 300 nm. From the greatest thickness being thinner than the thickness deposited in the sputtering, any sample checked that the silver film deposited for the use of the mask was removed.
[0122]
Next, the current potential characteristic of the produced optoelectric transducer was measured like the working example 1. The result is shown in Table 14. A relative value with the comparative example 1 shows a result.
[0123]
[Table 14]

	Jsc	FF	Voc	Eff.	Rsh
実4A/比1	0.995	1.010	1.013	1.018	9.09×10^{1}
実4B/比1	1.007	1.039	1.019	1.066	5.14×10^{2}
実4C/比1	1.011	1.035	1.021	1.068	6.89×10^{2}
実4D/比1	1.009	1.023	1.017	1.050	3.89×10^{2}
実4E/比1	0.999	1.005	1.002	1.006	7.12×10^{1}

[0124]
The reliability trial was done like the working example 1. Each characteristic is a relative value over an initial value, and is shown in Table 15.
[0125]
[Table 15]

	Jsc	FF	Voc	Eff.	Rsh
実4A	1.001	0.997	1.000	0.998	0.995
実4B	1.001	0.996	1.004	1.001	0.997
実4C	1.000	0.998	1.003	1.001	0.998
実4D	1.000	0.995	1.001	0.996	0.996
実4E	1.000	0.989	0.998	0.987	0.778
比1	0.997	0.986	0.994	0.977	0.321

[0126]
As for no real 4A, real 4B, real 4C, and real 4D, the fall of shunt resistance was almost seen by the reliability trial. On the other hand, some fall was seen although real 4E has improved from the ratio 1.
[0127]
The rate that the area of the orthographic projection of island shape occupies from a result to a whole surface product in the intermediate layer of island shape was understood above that 80% or less is more preferred at not less than 30%.
[0128]
(Working example 5)
As 1st photoelectromotive-force layer, as the pin type photoelectromotive-force layer of intrinsic amorphous Si:H, and 2nd photoelectromotive-force layer, manufacturing conditions changed the lamination type photovoltaic cell for which i layer used the zinc oxide layer as the pin type photoelectromotive-force layer of intrinsic micro crystallite Si, and an intermediate layer of island shape, and i layer carried out 6 sample production.
[0129]
The sample from which average thickness differs was obtained by producing on the same conditions as the working example 1 except an intermediate layer, adjusting the assembly time of a zinc oxide layer, adjusting the thickness before etching, in order that an intermediate layer's manufacturing conditions may change an intermediate layer's average thickness, and adjusting the concentration and etching time of an acetic acid solution. The sample obtained in this way was set to "real 5A", "real 5B", "real 5C", "real 5D", "real 5E", and "real 5F."
[0130]
The deposition conditions and the etching condition of a zinc oxide layer are summarized in Table 16, and are shown.
[0131]
[Drawing 16]

	堆積時間 (min)	膜厚 (nm)	酢酸濃度 (重量%)	エッチング時間 (s)
実5A	25	500	10	40
実5B	1	20	5	3
実5C	1.3	26	5	5
実5D	75	1500	10	100
実5E	120	2400	15	130
実5F	150	3000	15	150

[0132]
The result of having estimated the intermediate layer's thickness distribution as the working example 1 similarly is shown in Table 17.
[0133]
[Table 16]

	平均膜厚(nm)
実5A	300
実5B	8
実5C	10
実5D	900
実5E	2000
実5F	2600

[0134]
When any sample evaluated the intermediate layer's thickness distribution, the peripheral part of the island was less than 50% of average thickness. Any sample checked that the zinc oxide layer which contains chromium deposited for the use of the mask from the greatest thickness being thinner than the thickness deposited in the sputtering was removed.
[0135]
(Comparative example 5)
By the same procedure as the working example 1, the photovoltaic cell was produced for the photovoltaic cell without an intermediate layer like drawing 6. In this way, the produced sample was made into "the ratio 5."
[0136]
The current potential characteristic of the produced optoelectric transducer was measured like the working example 1. The result is shown in Table 18. A relative value with the comparative example 5 shows a result.
[0137]
[Table 17]

	Jsc	FF	Voc	Eff.	Rsh
実5A/比5	1.043	0.997	1.002	1.042	7.25×10^{-1}
実5B/比5	1.005	0.999	0.999	1.003	8.25×10^{-1}
実5C/比5	1.021	1.001	1.001	1.023	9.89×10^{-1}
実5D/比5	1.049	0.987	0.999	1.034	6.35×10^{-1}
実5E/比5	1.034	0.989	0.997	1.020	6.17×10^{-1}
実5F/比5	1.003	0.998	0.999	1.000	4.23×10^{-1}

[0138]
The reliability trial was done like the working example 1. Each characteristic is a relative value over an initial value, and is shown in Table 19.
[0139]
[Table 18]

	Jsc	FF	Voc	Eff.	Rsh
比5	1.001	0.998	1.000	0.999	0.999
実5A	1.001	0.996	1.004	1.001	0.997
実5B	1.000	0.997	1.003	1.000	0.998
実5C	1.000	0.996	1.002	0.998	0.999
実5D	0.998	0.999	1.002	0.999	0.998
実5E	1.000	0.999	1.001	1.000	0.997
実5F	0.999	0.999	1.000	0.998	0.998

[0140]
As for real 5A, real 5B, real 5C, real 5D, real 5E, real 5F, and the ratio 5, the fall of shunt resistance was hardly looked at by each by a reliability trial.
[0141]
The spectral sensitivity characteristic was measured using Jasco Corporation YQ-250BX. The spectral sensitivity characteristic of the 1st photoelectromotive-force layer of each lamination type photovoltaic cell and the 2nd photoelectromotive-force layer was measured as follows. The spectral sensitivity characteristic of the 1st photoelectromotive-force layer irradiates with the bias light of the wavelength zone which impresses the bias voltage corresponding to the electromotive force which the 2nd photoelectromotive-force layer makes a lamination type photovoltaic cell generate at the time of light irradiation, and is mainly absorbed by the 2nd photovoltaic cell, The spectral sensitivity characteristic was measured by irradiating with the reference beam by which the spectrum was carried out, and observing the generating current at that time. The spectral sensitivity characteristic of the 2nd photoelectromotive-force layer impressed the bias voltage corresponding to the electromotive force of the 1st photoelectromotive-force layer like the 1st photoelectromotive-force layer, irradiated with the bias light of the wavelength zone mainly absorbed in the 1st photoelectromotive-force layer, and

measured the spectral sensitivity characteristic in this state.
[0142]
Furthermore, the short circuit photoelectric current of each photovoltaic cell was calculated from this spectral sensitivity characteristic. The short circuit photoelectric current of the 1st photoelectromotive-force layer calculated the current value of the 1st photoelectromotive-force layer by having collapsed the spectral intensity of sunlight in the spectral sensitivity spectrum of the 1st photoelectromotive-force layer measured previously. The short circuit photoelectric current of the 2nd photoelectromotive-force layer calculated the short circuit photoelectric current of the 2nd photoelectromotive-force layer by having collapsed the spectral sensitivity spectrum of the 2nd photoelectromotive-force layer and the spectral intensity of sunlight which were measured previously.
[0143]
A result is shown in Table 20 by the ratio to the comparative example 5 about six samples of the working example 5.
[0144]
[Table 19]

	第1の光起電力層	第2の光起電力層	合計
実5A/比5	1.043	1.011	1.027
実5B/比5	1.005	1.000	1.002
実5C/比5	1.021	1.005	1.013
実5D/比5	1.049	1.021	1.035
実5E/比5	1.068	0.993	1.032
実5F/比5	1.055	0.966	1.017

[0145]
Any sample is increasing the short circuit photoelectric current of the 1st photoelectromotive-force layer from the ratio 5. On the other hand, although the short circuit photoelectric current of the 2nd photoelectromotive-force layer is increasing whether real 5A, real 5B, real 5C, and real 5D change, it is decreasing about real 5E and real 5F. This result shows that the effect as a reflecting layer seldom shows up, when thickness is thinner than 10 nm. If average thickness becomes thick, in order that the penetration of the light to the 2nd photoelectromotive-force layer may decrease, it turns out that the short circuit photoelectric current of the 2nd photoelectromotive-force layer decreases. Furthermore average thickness exceeds 2.0 micrometers, or it becomes and decreases.
[0146]
There is almost no effect which short circuit photoelectric current of real 5B seldom increases, but the intermediate layer of the island shape of this invention establishes from the above result. Although real 5F has an intermediate layer of the island shape of this invention, the penetration of light decreases to the 2nd photoelectromotive-force layer, and the short circuit photoelectric current of an element seldom increases, but the effect of providing the intermediate layer of the island shape of this invention is seldom seen. On the other hand, short circuit photoelectric current of real 5A, real 5C, real 5D, and real 5E increased, and their photoelectric conversion efficiency improved. Therefore, the intermediate layer's average thickness was able to acquire higher photoelectric conversion efficiency in [not less than 10 nm] 2.0 micrometers.
[0147]
(Working example 6)

As 1st photoelectromotive-force layer, as the pin type photovoltaic cell of intrinsic amorphous Si:H, and 2nd photoelectromotive-force layer, i layer changed the manufacturing conditions of the pin type photovoltaic cell of intrinsic micro crystallite Si, and the lamination type photovoltaic cell which used the zinc oxide layer as an intermediate layer of island shape, and i layer produced three samples.

[0148]

It produced on the same conditions as the working example 1 except the intermediate layer. The intermediate layer produced in the following production procedures.

[0149]

It exhausted until it installed in commercial direct-current magnetron sputtering equipment (un-illustrating) and the pressure became below 10^{-3}Pa, since an intermediate layer was deposited.

[0150]

Then, 30-cm^3 / min (normal) supply of the argon gas were carried out, and the pressure was held to $2x10^{-1}$Pa. Then, substrate temperature was heated at 150 **, electrical connection was changed to the target of the zinc oxide of 6 inchphi, the direct current power of 100W was impressed for 130 minutes, and about 2600-nm zinc oxide layer was deposited. Then, 30-cm^3 / min (normal) supply of the argon gas were carried out, and the pressure was held to $2x10^{-1}$Pa. Substrate temperature was heated at 150 **, electrical connection was changed to the indium oxide target of 6 inchphi, predetermined carried out time impression of the direct current power of 10W, and indium oxide of predetermined thickness was deposited.

[0151]

Then, it took out and etched into the solution of hydrochloric acid of predetermined concentration by dipping predetermined time. And it cleaned ultrasonically using isopropyl alcohol and was made to dry in oven.

[0152]

The thickness of indium oxide used as a mask was changed, and three samples of "real 6A", "real 6B", and the "fruit 56" were obtained. The deposition conditions and the etching condition of indium oxide are collectively shown in Table 21.

[0153]

[Table 20]

	堆積時間 (min)	膜厚 (nm)	塩酸濃度 (重量%)	エッチング時間 (s)
実6A	1.0	10	1.0	100
実6B	0.6	6	0.8	150
実6C	0.7	7	0.6	160

[0154]

(Comparative example 6)

In an intermediate layer's production, 30-cm^3 / min (normal) supply of the argon gas were carried out, and the pressure was held to $2x10^{-1}$Pa. Then, substrate temperature was heated at 200 **, electrical connection was changed to the target of the zinc oxide of 6 inchphi, the direct current power of 100W was impressed for 100 minutes, and about 2000-nm zinc oxide layer was deposited. Thus, by the same procedure as the working example 1, the photovoltaic cell was produced except having produced the intermediate layer. This sample was made into "the ratio 6."

[0155]

The result of having estimated the intermediate layer's thickness distribution as the working

example 1 similarly is shown in Table 22. The normal of the flat surface which three points adjacent in each point within a field make from the height information acquired by AFM makes the altitude of a substrate, and the angle to make an angle of inclination, and an average tilt angle averages them in a field here.

[0156]

Each average thickness was 2.0 micrometers. The sample of real 6A, real 6B, and real 6C was carrying out form of island shape, and the thickness of the portion which makes the circumference of island shape was 50% or less of average thickness. The sample of the ratio 6 had not carried out form of island shape, although there was unevenness. It checked that the indium oxide deposited for the use of the mask was removed from the sample of real 6A, real 6B, and real 6C being thinner than the thickness which the greatest thickness deposited in the sputtering.

[0157]

[Table 21]

	光入射側の面の平均傾斜角(°)	その反対側の面の平均傾斜角(°)
比6	10.7	13.7
実6A	13.5	13.7
実6B	16.8	13.6
実6C	18.3	13.9

[0158]

Next, the current potential characteristic of the produced optoelectric transducer was measured like the working example 1. The result is shown in Table 23. A relative value with the comparative example 6 shows a result.

[0159]

[Table 22]

表23					
	Jsc	FF	Voc	Eff.	Rsh
実6A/比6	1.002	1.032	1.017	1.052	3.12×10^{2}
実6B/比6	1.011	1.034	1.018	1.064	4.29×10^{2}
実6C/比6	1.012	1.033	1.015	1.061	4.55×10^{2}

[0160]

Although short circuit photoelectric current of real 6C and real 6B is increasing rather than the ratio 6, real 6A is hardly increasing. This result showed that it was alike rattlingly and photoelectric conversion efficiency was improving more with a larger average tilt angle of unevenness of Men of the light incidence side than the average tilt angle of unevenness of Men of that opposite hand.

[0161]

The spectral sensitivity characteristic was measured like the working example 5, and the short circuit photoelectric current of the 1st photoelectromotive-force layer and the short circuit photoelectric current of the 2nd photoelectromotive-force layer were searched for.

[0162]
The ratio [as opposed to / carry out sample Seki and / the comparative example 6 for a result] of three pieces of the working example 6 shows to Table 24.
[0163]
[Table 23]

	第1の光起電力層	第2の光起電力層
実6A	1.001	0.996
実6B	1.011	1.016
実6C	1.012	1.019

[0164]
Although the short circuit photoelectric current of the 1st photoelectromotive-force layer and the short circuit photoelectric current of real 6C and real 6B of the 2nd photoelectromotive-force layer are increasing rather than the ratio 6, real 6A is hardly increasing.
[0165]
The above result showed that it is alike rattlingly, and dispersion of light increased more, absorption in a photoelectromotive-force layer increased, and photoelectric conversion efficiency was improving by the increase in short circuit photoelectric current with a larger average tilt angle of unevenness of Men of the light incidence side than the average tilt angle of unevenness of Men of the opposite hand.
[0166]
[Effect of the Invention]
As explained above, in this invention, by providing the intermediate layer of island shape in a lamination type photovoltaic cell, the influence of the defect which short circuit photoelectric current increased and was generated in the photoelectromotive-force layer is reduced, and good open circuit voltage and a curvilinear factor are obtained. Therefore, high photoelectric conversion efficiency is acquired. Cost can be reduced by Kami who manufactures since the influence of a defect can be reduced easily.
[Brief Description of the Drawings]
[Drawing 1]It is a mimetic diagram showing the concept of the intermediate layer of island shape.

[Drawing 2]Although it is the same unevenness, it is a key map of an intermediate layer when average thickness is thick.
[Drawing 3]It is a mimetic diagram of the course of the leakage current in case a defect exists in a photoelectromotive-force layer.
[Drawing 4]It is a schematic view showing typically the section structure of one embodiment of the lamination type photovoltaic cell of this invention.
[Drawing 5]It is a schematic view showing typically the section structure of other one embodiments of the lamination type photovoltaic cell of this invention.
[Drawing 6]except for not having the intermediate layer -- the lamination type photovoltaic cell of this invention -- it is a schematic view showing typically the section structure of the lamination type photovoltaic cell of the same composition.
[Drawing 7]Since the semiconductor layer of the lamination type photovoltaic cell of this invention is deposited, it is a mimetic diagram showing one form of suitable equipment.
[Explanations of letters or numerals]
101 The boundary of an island
102 Island
103 The portion which makes the circumference of an island

104 The intermediate layer of island shape
105 Photoelectromotive-force layer
106 50% of line of average thickness
201 Intermediate layer
202 Photoelectromotive-force layer
203 50% of line of average thickness
301 The intermediate layer of island shape
302 Photoelectromotive-force layer
303 Defect
304 The portion which makes the circumference of an island
305 Island
306 Leakage current
402 Reflecting layer
403 The 2nd photoelectromotive-force layer
404 Intermediate layer
405 The 1st photoelectromotive-force layer element
406 Transparent electrode
501 Substrate
502 Reflecting layer
503 The 2nd photoelectromotive-force layer
504 Intermediate layer
505 The 1st photoelectromotive-force layer
506 Transparent electrode
601 Substrate
602 Reflecting layer
603 The 2nd photoelectromotive-force layer
604 The 1st photoelectromotive-force layer element
605 Transparent electrode
701 Load chamber
702 N layer chamber
703 Micro crystallite i layer chamber
704 Amorphous i layer chamber
705 p layer chamber
706 Unloading chamber
707, 708, 709, 710, and 711 Gate valve
712 The heater for micro crystallite i layer board heating
713 Micro crystallite i layer plasma-CVD room
714 The heater for n layer board heating
715 N layer plasma-CVD room
716 The heater for amorphous i layer board heating
717 i layer plasma-CVD room
718 The heater for p layer board heating
719 p layer plasma-CVD room
720 Electrode-holder carrying rails
721 Substrate holder

[Translation done.]